

**ORGANOBORIERUNG
VON AM ZINNATOM FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN
ALKINYLSTANNANEN**

**Beiträge zur Reaktivität
der Organoborierungsprodukte
Anwendung der Multikern-NMR Spektroskopie**

Susanna Kerschl

ORGANOBORIERUNG
VON AM ZINNATOM FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN ALKINYLSSTANNANEN

Beiträge zur Reaktivität der Organoborierungsprodukte
Anwendung der Multikern-NMR Spektroskopie

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Susanna Kerschl
aus München

München, 22.5.1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Wrackmeyer
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1986

Ein Mensch erhofft sich fromm und still,
Daß er einst das kriegt, was er will.
Bis er dann doch dem Wahn erliegt
Und schließlich das will, was er kriegt.

Eugen Roth

Ein Dankeschön

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1983
bis Mai 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-
Maximilians-Universität München unter der Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer
durchgeführt.

Für diese Zeit kameradschaftlicher und vertrauensvoller Zu-
sammenarbeit, für sein offenes Ohr für alle großen und kleinen
chemischen Probleme und für seine immerwährende persönliche
Unterstützung möchte ich mich auch auf diesem Wege besonders
bedanken.

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die, wann immer nötig, mit guten Ratschlägen und helfenden Händen mich während dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei

- Frau Dr. A. Sebald für die schöne gemeinsame Laborzeit und für theoretische und praktische Unterstützung;
- Herrn Prof. Dr. H. Nöth, der den Laborplatz und Mittel zur Verfügung stellte;
- Frau R. Wagner, die ihre Freizeit für das Anfertigen der vielen Zeichnungen opferte;
- Herrn Lenke für die meist prompte Erledigung der glas-technischen Wünsche;
- Herrn W. Rattay für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse;
- den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen für die zuverlässige Untersuchung meiner Proben;
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2 1,1-Organoborierung von am Zinnatom funktionell substitu- ierten Alkynylstannanen.....	6
2.1 Diskussion der Organoborierungsreaktionen und -mechanis- men.....	6
2.1.1 bei Mono(alkynyl)stannanen <u>1</u>	6
2.1.2 bei Bis(alkynyl)stannanen <u>10</u>	11
2.2 Präparative Resultate der Organoborierung von	17
2.1.1 Bis(alkynyl)stannanen und mechanistische Überlegungen .	17
2.2.2 Halogen(alkynyl)dimethylstannanen <u>18</u>	24
2.2.3 Diethylamino(alkynyl)stannanen <u>20</u>	25
3 Reaktionen der Organoborierungsprodukte	28
3.1 Allgemeines	28
3.2 Reaktionen von <u>19</u>	30
3.2.1 mit Metallhydriden	30
3.2.2 mit Organyl-Lithium-Verbindungen	32
3.2.3 mit Alkynylstannanen	36
3.2.4 mit Metallamiden	38
3.2.5 mit N-Lithium-Ketimiden	45
3.2.6 mit N-metallierten Heteroaromaten	46
3.2.7 mit C-metallierten Heterocyclen	48
3.3 Reaktionen der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole ...	54
3.3.1 mit Ammoniak und primären Aminen	54
3.3.2 mit Phosphanen und Arsanen	55
3.3.3 mit Wasser und Alkoholen	56
3.3.4 Austauschreaktionen mit Boranen	58
3.4 Darstellung der 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole	59

4 Charakterisierung der Produkte	65
4.1 Anwendung der Multikern-NMR-Spektroskopie	65
4.1.1 Allgemeines	65
4.1.2 Beispiele für die Anwendung der NMR-Spektroskopie bei der Synthese des 1,4-Distanna-2,5-cyclohexadi- ens <u>31</u>	83
4.2 NMR-spektroskopische Daten	90
4.3 Diskussion der NMR-Daten	145
4.3.1 Dynamische NMR (DNMR) Untersuchungen	145
4.3.2 Diskussion der Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$	150
4.4 Röntgenstrukturanalyse von <u>41b</u>	163
5 Vergleichende Betrachtungen der NMR-Daten	167
5.1 Vergleich der, in 3.2.7 erhaltenen Heterocyclen <u>41</u> mit den Trimethylstannylderivaten	167
5.2 Vergleich der NMR-Parameter $\delta^{29}\text{Si}$ / $\delta^{119}\text{Sn}$ und $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ / $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	177
5.2.1 Korrelation $\delta^{29}\text{Si}$ / $\delta^{119}\text{Sn}$	177
5.2.2 $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ / $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	192
6 Experimentelles	198
6.1 Allgemeines	198
6.2 Ausgangsverbindungen	199
6.3 Organoborierungsreaktionen	200
6.3.1 Umsetzung von $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$ mit BR^1_3	200
6.3.2 Synthese des (E)-2-dimethyl(chloro)stannyl-3-di- ethylboryl-2-pentens <u>19</u>	202
6.3.3 Synthese der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaborato- le <u>22</u>	203
6.4 Reaktionen der Organoborierungsprodukte	204

6.4.1 des (E)-2-dimethyl(chloro)stannyl-3-diethylboryl- 2-pentens <u>19</u>	204
6.4.2 des 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaborols <u>22b</u>	215
6.4.3 Wege zum 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborol	220
6.5 Darstellung der, in 5.1 verwendeten Vergleichsver- bindungen <u>55</u> und Umsetzungen mit BEt_3 zu <u>56</u>	221
7 Zusammenfassung	224
8 Literaturverzeichnis	229

Liste der verwendeten Abkürzungen

RT	Raumtemperatur
Nd.	Niederschlag
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 0.01 Torr)
d	Tage
h	Stunde(n)
min.	Minuten
Rkt.	Reaktion
Gl.	Gleichung
Lit.	Literatur

R	Alkyl- oder Aryl-Reste
Me	Methyl
Et	Ethyl
Pr	Propyl
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
Ph	Phenyl

Hal Halogen

C₅H₉ Cyclopentyl

C₁₃H₉ 9-Fluorenyl

X, Y, Z funktionelle Reste oder Substituenten
innerhalb eines Ringsystems

Et₂O Diethylether

THF Tetrahydrofuran

A, B, C,... nicht isolierte, teilweise boratanaloge
Zwischenstufen

Liste der verwendeten Abkürzungen

RT	Raumtemperatur
Nd.	Niederschlag
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 0.01 Torr)
d	Tage
h	Stunde(n)
min.	Minuten
Rkt.	Reaktion
Gl.	Gleichung
Lit.	Literatur

R Alkyl- oder Aryl-Reste

Me Methyl

Et Ethyl

Pr Propyl

Bu Butyl

Bz Benzyl

Ph Phenyl

Hal Halogen

C₅H₉ Cyclopentyl

C₁₃H₉ 9-Fluorenyl

X, Y, Z funktionelle Reste oder Substituenten
innerhalb eines Ringsystems

Et₂O Diethylether

THF Tetrahydrofuran

A, B, C,... nicht isolierte, teilweise boratanaloge
Zwischenstufen

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

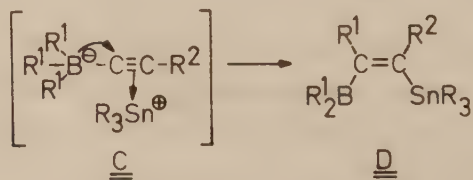
Mit der Zielsetzung des Aufbaus neuer C-C-Bindungen hat sich aus den Anfängen der metallorganischen Chemie, als Satellit der organischen Chemie, besonders in den letzten 3 Jahrzehnten eine eigenständige Forschung entwickelt. Die Wegbereiter in diesem Feld kamen aus den Lagern der organischen und anorganischen Chemie, so daß es viele Anknüpfungspunkte zu traditionellen Arbeitsrichtungen gibt. Die Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-(M-C)-Bindung läßt sich oft "wunschgemäß" steuern, mit der Absicht bestimmte Reaktionen selektiv zu begünstigen. Austauschreaktionen, Additionen und Eliminierungen werden ermöglicht, etwa durch polare (M-C)-Bindungen, leichten Wechsel der Koordinationszahl des Metalls, Redoxreaktionen des Metalls, sterische Belastung oder Aktivierung bestimmter anderer Bindungen im Molekül. (1, 2, 3)

In der langen Liste der verwendeten Metalle nehmen die Elemente Zinn und Bor vordere Plätze ein. Dies hat verschiedene Ursachen, von denen natürlich der bequeme Zugang und die vielseitige Reaktivität der Organozinn-⁽⁴⁾ und Organobor-Verbindungen⁽⁵⁾ herauszuheben sind.

Diese Arbeit untersucht Reaktionen von Alkinylstannanen A, mit Trialkylboranen, B. In A liegt eine sehr polare Sn-C $\equiv$ -Bindung vor, während B ein "weiches" elektrophiles Zentrum darstellt.



Diese Kombination von Eigenschaften findet sich auch für B und andere Metall-Alkine (Metall = Pb,⁽⁶⁾ Pt,⁽⁷⁾ Pd,⁽⁸⁾ etc.). Sie bildet die Grundlage für die 1,1-Organoborierung von Metall-Alkinen, die besonders bei Alkinylstannanen bereits vielfache Anwendung gefunden hat.⁽⁹⁾ Im Gegensatz zu 1,2-Additionen (vgl. z.B. die Hydroborierung,⁽¹⁰⁾ die Haloborierung[§] und viele Carbamettierungen⁽¹¹⁾) verläuft die 1,1-Addition von B an A unter Spaltung der Sn-C≡-Bindung und eine boratanaloge Zwischenstufe, C, bildet sich.

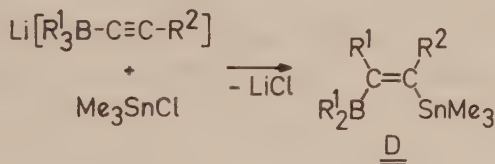


Wenn es zur Übertragung von R¹ auf den, zum Bor benachbarten Kohlenstoff kommt (1,2-Verschiebung), bei elektrophilen Angriff der Stannylgruppe an die C≡C-Bindung, erhält man

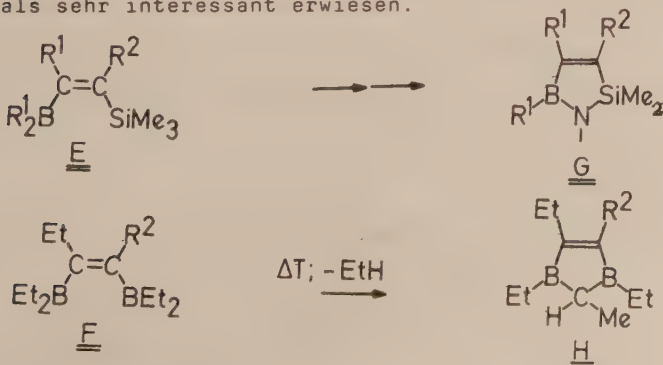
§ Bei den Reaktionen von Alkinen mit Halogeno-Organoboranen R₂BX und RBX₂ kann es, je nach Art der Substituenten zu einer Konkurrenz zwischen 1,2-Haloborierung, 1,1- und 1,2-Organoborierung kommen.^(12, 13)

i.allg. in hoher Ausbeute, stereoselektiv, das Alken-Derivat D. Natürlich ist aus C die Rückreaktion zu A und B denkbar, und in bestimmten Fällen auch nachweisbar. (14) Man muß in C auch mit dem elektrophilen Angriff der Stannylgruppe an eine B-C_(Alkyl)-Bindung rechnen, wobei ein Alkynylboran entsteht und R¹ am Zinn gebunden wird. Ist R¹ = H, wird dieser Reaktionsweg beobachtet. (15)

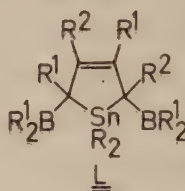
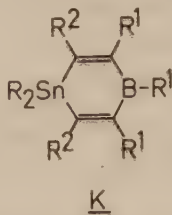
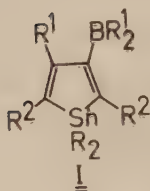
Die Reaktion von C nach D erinnert an die Umsetzungen von Trialkynylboraten mit Elektrophilen. (16,17) In der Tat gelingt die analoge Reaktion :



Die Ausbeute ist jedoch niedriger und man erhält auch Nebenprodukte, vermutlich Isomere von D. (18) Binger und Köster fanden, daß diese Reaktionen besonders bei Verwendung von Me₃SiCl oder Et₂BCl als Elektrophil stereoselektiv verlaufen, wobei die Alkenderivate E, (19) F (19) gebildet werden. E und F haben sich für die Heterocyclensynthese (G, (20) H (21)) als sehr interessant erwiesen.



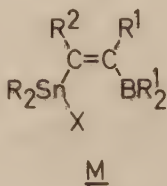
Das Synthesepotential von Verbindungen des Typs D hat zu intensiven Untersuchungen der Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen angeregt. Dabei ergab sich, daß die Organoborierung den Weg zu vielen neuen, auf anderen Wegen nur schwer oder gar nicht zugänglichen Heterocyclen eröffnet. Es gelang die Synthese von Stannacyclopentadienen (I), (22, 23) 1-Stanna-4-boracyclohexadienen (K) (24) und 1-Stanna-3-cyclopenten (L). (24)



Die Vorschläge zum Mechanismus der Bildung von I, K und L (9) stützten sich auf Analogschlüsse, Vermutungen und wenige NMR-Daten.

Das erste Ziel dieser Arbeit war es darum, die mechanistischen Vorstellungen durch präparative Ergebnisse und NMR-spektroskopische Messungen zu belegen.

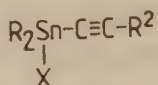
Außerdem sollten Verbindungen vom Typ M dargestellt werden. Mit X = Alkinyl wurde M bereits als eine Vorstufe zu den Heterocyclen I, K und L postuliert (vgl. Kapitel 2.1.2).



Mit $X = \text{Hal}$ oder NR_2 sollte $\underline{\text{M}}$ eine geeignete Vorstufe zu neuen heterocyclischen Systemen sein, wenn geeignete Reaktionspartner angeboten werden. Die Synthese von $\underline{\text{M}}$ mit $X = \text{Cl}$, NEt_2 und die Untersuchung dieser Verbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität war ebenfalls ein Hauptthema dieser Arbeit.

In zahlreichen vorangegangenen Arbeiten hat sich gezeigt, daß die Multikern-NMR-Spektroskopie eine äußerst fruchtbare analytische Methode ist, hervorragend zu kombinieren mit den präparativen Arbeiten.⁽⁹⁾ Deshalb war beabsichtigt, das Datenmaterial zu erweitern, besonders im Hinblick auf ^{119}Sn -NMR und Kopplungskonstanten $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$. Die Thematik dieser Arbeit schien besonders geeignet, (i) Anwendungen von ^{119}Sn -NMR Parametern zu demonstrieren, und (ii) die komplementäre Information verschiedener NMR-Daten für eindeutige Strukturaufklärung aufzuzeigen.

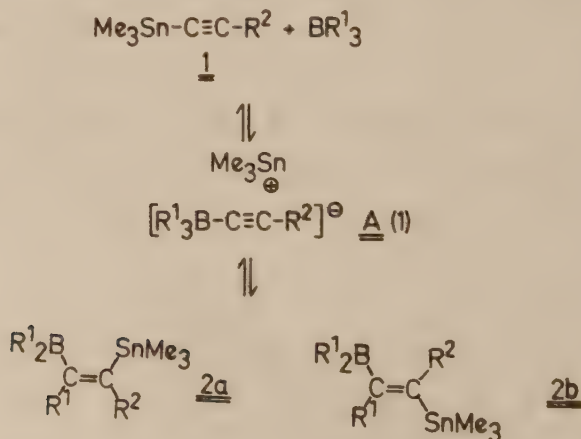
2 1,1-ORGANOBORIERUNG VON AM ZINNATOM FUNKTIONELL
SUBSTITUIERTEN ALKINYLSNANNEN



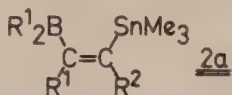
2.1 Diskussion von Organoborierungsreaktionen und
-mechanismen

2.1.1 bei Mono(alkinyl)stannanen (X = Me) 1 (Schema 1, 2)

Das Alkinylkohlenstoffatom, das direkt am Zinnatom gebunden ist, besitzt einen deutlich nucleophilen Charakter und kann deswegen durch Elektrophile, wie Triorganylborene leicht angegriffen werden. Dabei wird die Sn-C $\equiv$ -Bindung gespalten und es entsteht ein Borat A1. Unter dem elektrophilen Angriff der Trimethylstannylgruppe wird dann selektiv ein Organylrest vom Bor auf das borgebundene Alkin-Kohlenstoffatom übertragen. Man erhält das Alkenderivat 2. (9)

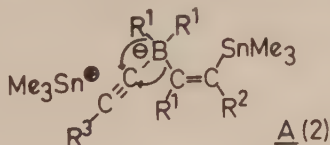


Prinzipiell sind für 2 zwei Isomere denkbar: die Boryl- und die Stannylgruppe können entweder cis (2a) oder trans (2b) zueinander stehen. Erstaunlicherweise findet man jedoch immer nur das cis-Isomere 2a. Die entsprechenden trans-Verbindungen 2b entstehen z.T. erst durch Isomerisierung aus den cis-Verbindungen unter Einfluß von Licht. (25)

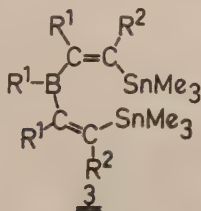


$R^1 = (Me), Et, {}^nPr, {}^iPr, {}^nBu, Cyclopentyl.$ (25)
 $R^2 = H, Me, {}^nBu, {}^tBu, Ph, CMe=CH_2, C=C-Me, Me_3Si, Me_3Sn, OC_2H_5.$ (25)

2a kann formal als Triorganylboran betrachtet werden, das erneut mit einem Mono(alkynyl)stannan reagieren kann. Die Sn-C $\equiv$ -Bindung wird gespalten und es entsteht wieder eine Borat-Zwischenstufe A2 (siehe Schema 2).



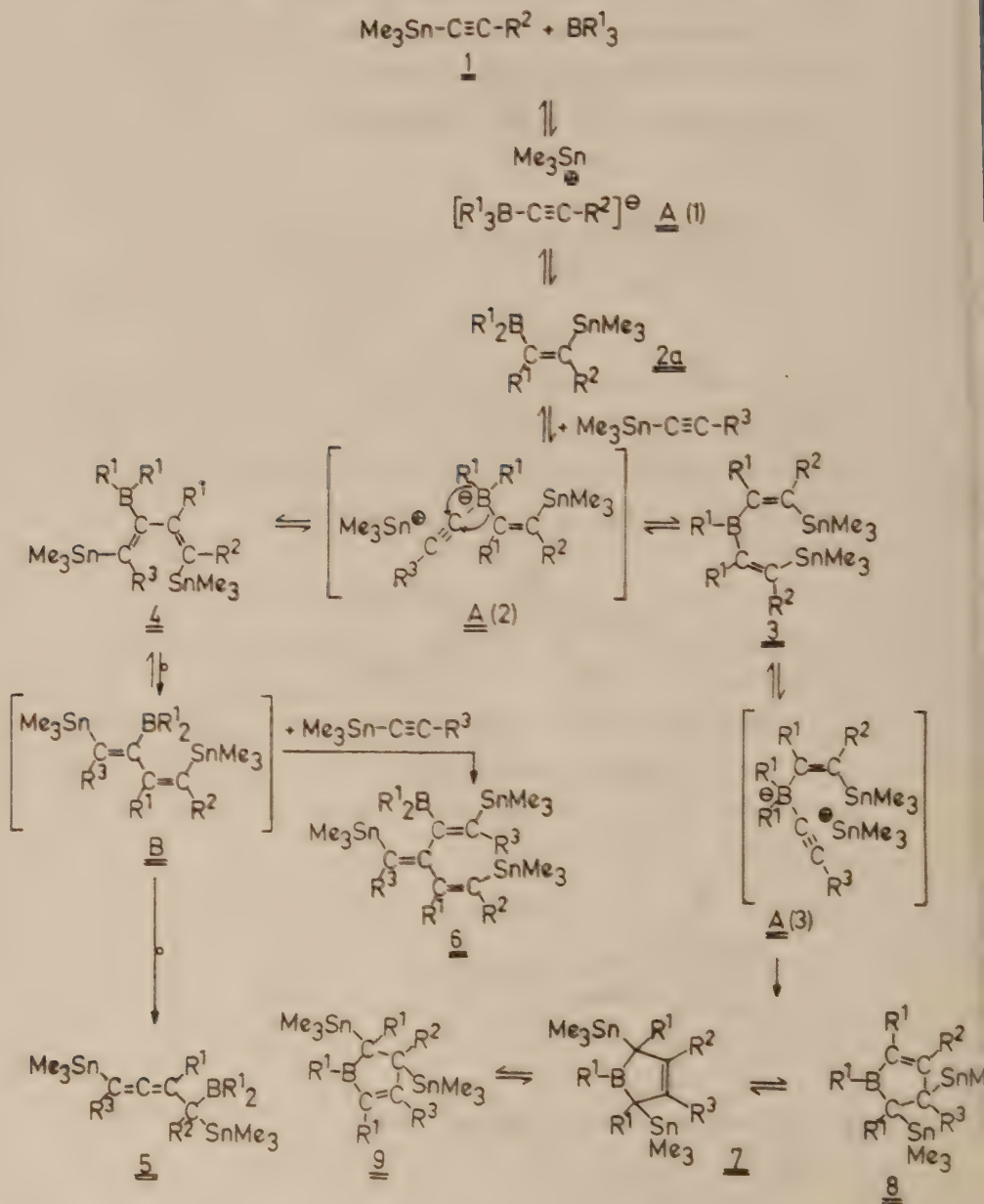
Beim elektrophilen Angriff der Trimethylstannylgruppe kann nun entweder ein Alkylrest R^1 (Verbindung 3 (26)) oder der Alkenylrest vom Bor auf den Bor-Alkin-Kohlenstoff (Butadienderivat 4 (27)) übertragen werden.

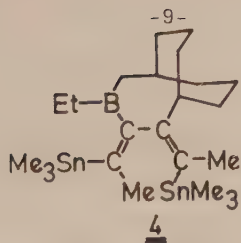


$R^1 = Et$ (26)
 $R^2 = R^3 = Me$ (26)

Das cis-Butadienderivat konnte bislang nur in Form von 4

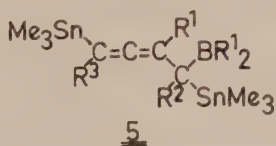
Schema 2: Organoborierung von Mono(alkinyl)stannanen





nachgewiesen und isoliert werden. (18)

Andernfalls erfolgt aus sterischen Gründen (große Reste R^2 und R^3) eine Umlagerung in das trans-Isomere 4 und von da aus, durch Allenumlagerung irreversibel in 5. (28, 29)

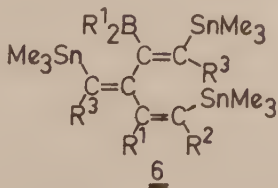


$R^1 = \text{Me, Et}$

$R^2 = \text{H, Me, SiMe}_3, \text{SnMe}_3$

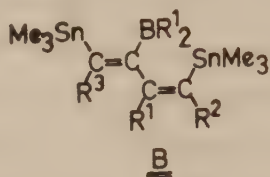
$R^3 = \text{tBu, SiMe}_3, \text{SnMe}_3$

Die Bildung von 5 ist stark von der Reaktivität des Trialkylborans BR^1_3 und vom sterischen Anspruch von R^2 und R^3 abhängig. Bei der Verwendung von BMe_3 als Organoborierungsreagenz kann z.B. die Reaktion nicht auf der Stufe des Alkens 2 ($R^1 = \text{Me}, R^2 = R^3 = \text{SnMe}_3$) gehalten werden (2 ist aber NMR-spektroskopisch bei -40°C nachzuweisen) und man findet bereits bei Raumtemperatur nur noch 5. (28) Beim Erhitzen von 2 ($R^1 = \text{Et}, R^2 = R^3 = \text{SnMe}_3$) entsteht ebenfalls unter Deorganoborierung (Rückbildung von 1) quantitativ 5 ($R^1 = \text{Et}, R^2 = R^3 = \text{SnMe}_3$). (28) Bei einem Überschuß an 1 und kleinen Resten R^1, R^2 und R^3 ist das trans-Butadien-derivat 6 hinreichend stabil, um mit einem weiteren Molekül Mono(alkinyl)stannan zu 6 reagieren zu können.

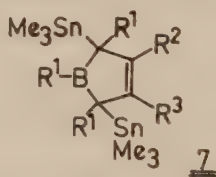


$R^1 = R^2 = R^3 = \text{Me}$

Dazu ist aber nötig, daß i) B schneller mit 1 reagiert als mit 2 und ii) die Rückreaktion von B nach 3 ausbleiben muß.



Bei $R^1 = Et$ gewinnt die Rückreaktion von B zum 3-Borapenten 3 an Bedeutung. 3 steht über Deorganoborierung im Gleichgewicht mit der Borat-Zwischenstufe A(3) (vgl. Schema 2). Aus A(3) kann bei einem elektrophilen Angriff am borgebundenen Alken-Kohlenstoff eine Alkylgruppe vom Bor auf den Alken-Kohlenstoff übertragen werden. Durch nachfolgenden Ringschluß entstehen dann 8 oder 9, ⁽²⁶⁾ die im Gleichgewicht mit 7 stehen. Diese Mobilität der Me_3Sn -Gruppen läßt sich NMR-spektroskopisch beweisen. ⁽²⁶⁾



$R^1 = Et$

$R^2 = R^3 = Me$

2.1.2 bei Bis(alkinyl)stannanen ($X = C \equiv C-Me$) 10 (Schema 3)

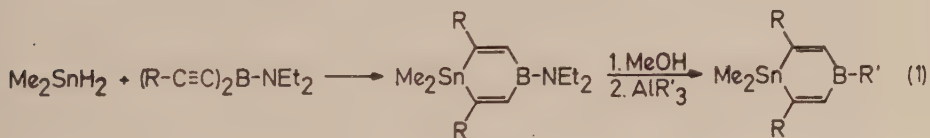
Die Bildung von A(1) und B aus 10 und BR^1_3 entspricht den Befunden für Mono(alkinyl)stannane (vgl. 2.1.1).^(9, 25)

Die $Sn-C \equiv$ Bindung wird durch BR^1_3 gespalten, wobei eine Alkinylborat-analoge Zwischenstufe A(1) entsteht. Daraufhin erfolgt beim elektrophilen Angriff des Stannylrestes eine 1,2-Verschiebung einer Alkylgruppe vom Bor zum benachbarten Alkin-Kohlenstoff. Ist die intramolekulare Reaktion (Schema 3(b)) mit nachfolgendem Ringschluß (Schema 3(d,e)) bevorzugt, entstehen 11 und/oder 12. Ist die Reaktion mit einem zweiten Molekül Trialkylboran schnell, ist auch die Bildung von 13 nach Schema 3(c) zu berücksichtigen. Wenn die irreversible Umlagerung von 13 in 14 (Schema 3(f)) schnell ist, im Vergleich zur Bildung von 11 und/oder 12, wird sich hauptsächlich 14 bilden. Ist dies aus sterischen Gründen ungünstig, läuft die Reaktion in die andere Richtung zu 11 bzw. 12. Ob 11 oder 12 gebildet werden, scheint eine Frage kinetischer (12) oder thermodynamischer Reaktionskontrolle (11) zu sein.⁽⁹⁾

Trotz der großen Komplexität der Organoborierung der Bis(alkinyl)stannane ist es durch geeignete Wahl von R^1 und R^2 und den Reaktionsbedingungen möglich, 11, 12 und 14 sauber und in guten Ausbeuten herzustellen und zu isolieren.

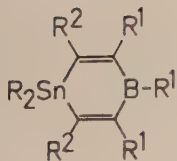
1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene 11

Dieser Verbindungstyp ist vor allem als Ausgangsmaterial zur Synthese von 1,4-Diboracyclohexadienen und anderer heterocyclischer Systeme von Interesse. ⁽⁹⁾ Bislang konnte 11 nur über die Hydrostannierung von Dialkylamino-bis(alkinyl)bora-
nen mit anschließender Methanolyse und Alkylierung mit AlR_3 hergestellt werden. (30, 31)



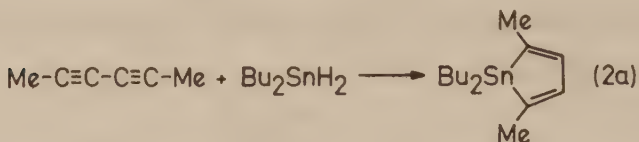
Die Synthese von peralkylierten Verbindungen gelingt jedoch nur über die 1,1-Organoborierung von Bis(alkinyl)-stannanen. So konnten bisher dargestellt werden :

	R	R ²	R ¹	% Anteil	Nebenprodukte	Lit.
<u>11a</u>	Me	Me	Et	>5	<u>12</u> (<95%)	24
b	Me	Me	ⁱ Pr	100	-	24
c	Et	Me	Et	>40	<u>12</u> (<60%)	24
d	Et	Me	ⁱ Pr	100	-	24
e	Ph	Me	Et		<u>12</u> , <u>14</u>	32
f	Ph	Me	ⁱ Pr	90	-	32
g	Me	Ph	Et	50	<u>12</u> (31%), <u>13</u> (19%)	33
h	Me	Ph	ⁱ Pr		<u>12</u>	33
i	Ph	Ph	Et		<u>12</u>	32
k	Ph	Ph	ⁱ Pr	55	<u>12</u> (45%)	32

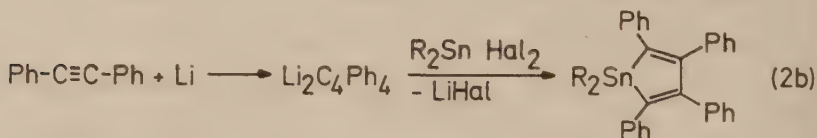


1-Stanna-2,4-cyclopentadiene 12

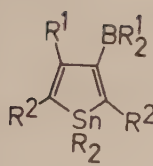
In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele zur Synthese von Stannacyclopentadienen. Ein Weg geht über die Hydrostannierung von 2,4-Hexadiin (34) (15 % Ausbeute).



Ausgehend von 1,4-Dilithio-tetraarylbutadienen erhält man durch Umsetzungen mit Dialkylzinndihalogeniden Stannacyclopentadiene, wobei die Ringkohlenstoffatome allerdings Arylgruppen tragen. (35, 36)



Einen bequemen Zugang zu den Cyclopentadienen 12 eröffnet die Reaktion der Bis(alkinyl)stannane 10 mit BR_3^1 . (22, 23)

	R	R ²	R ¹	%Anteil	Nebenprodukte	Lit.
	<u>12a</u>	Me	H	Et	100	22
	b	Me	H	ⁱ Pr	100	22
	c	Me	H	ⁿ Bu	100	22
	d	Et	H	Et	100	22
	e	Me	^t Bu	Me	100	23
	f	Me	^t Bu	Et	100	23
	g	Me	SiMe ₃	Et	100	23
	h	Ph	Me	Et	<u>11</u> , <u>14</u>	32
	i	Me	Ph	Et	31 <u>11</u> (50%), <u>13</u> (19%)	33
	k	Me	Ph	ⁱ Pr	<u>11</u>	32
	l	Ph	Ph	Et	<u>11</u>	32
	m	Ph	Ph	ⁱ Pr	45 <u>11</u> (55%)	32
	n	Ph	H	Et	90	32

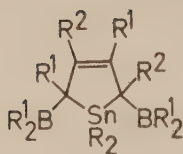
1-Stanna-3-cyclopentene 14

In der Literatur ⁽³⁷⁾ existiert ein Beispiel zur Synthese dieses Verbindungstyps, das nicht über die Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen geht. Dazu wird das Carbenanaloge SnR₂ an ein 1,3-Butadien addiert. ⁽³⁷⁾



Eine generelle Vorschrift zur Darstellung von 1-Stanna-3-cyclopenteninen läßt sich daraus aber nicht ableiten, da Versuche die Reste R am Sn-Atom zu variieren oder andere konjugierte Diene oder Acetylene zu verwenden, fehlgeschlagen sind. (37)

Sehr viel attraktiver scheint deshalb auch hier die 1,1-Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen zu sein. Bei geeigneter Wahl von R, R¹ und R² und den Reaktionsbedingungen hat 14 eine beachtliche Bildungstendenz und entsteht in guten Ausbeuten. (24)



	R	R ²	R ¹	%Ausbeute	Nebenprodukte	Lit.
<u>14</u>	a	Me	Me	Et	<95	24
	b	Me	Me	Me	100	24
	c	Me	H	Me	<u>12</u>	32
	d	Et	Me	Et	100	24
	e	Me	Ph	Et	>5	<u>11</u> , <u>12</u> , <u>13</u> 33
	f	Ph	Me	Et		<u>11</u> , <u>12</u> 32

2.2 Präparative Resultate der Organoborierung von

2.2.1 Bis(alkinyl)stannanen und mechanistische Überlegungen

Während die Produkte 11, 12 und 14 aus der Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen gut untersucht und charakterisiert sind, stützt sich der vorgeschlagene Mechanismus (vgl. Schema 3) nur auf NMR-spektroskopische Untersuchungen. (24) Auch die Beobachtung, daß in THF, verglichen mit Hexan oder Methylenchlorid andere Produkte anfallen, läßt den Schluß auf die vorgeschlagenen polaren oder ionischen Zwischenstufen zu. (24)

Deswegen war es u.a. ein Ziel dieser Arbeit durch weitere Variation von R, R¹ und R² bzw. der Reaktionsbedingungen einen weiteren Beleg für die vorgeschlagenen Reaktionswege und Zwischenstufen zu finden.

Präparative Resultate

Folgende Dialkyldialkinylstannane $R_2Sn(C\equiv C-R^2)_2$ wurden hergestellt und mit Triorganylboranen BR^1_3 umgesetzt:
 $Me_2Sn(C\equiv C-H)_2$, $Me_2Sn(C\equiv C-Me)_2$, $Me_2Sn(C\equiv C-Ph)_2$, $Bz_2Sn(C\equiv C-Ph)_2$

Als Triorganylborane BR^1_3 wurden verwendet:
 BMe_3 , BEt_3 , B^iPr_3 , B^iBu_3 , $B(C_5H_9)_3$.

Die Triorganylborane B^iBu_3 und $B(C_5H_9)_3$ waren vor allem deswegen interessant, da deren Reaktivität und sterischer Anspruch mit BEt_3 (i.Vgl. zu B^iBu_3) bzw. B^iPr_3 (i.Vgl. zu $B(C_5H_9)_3$) vergleichbar sein sollte.

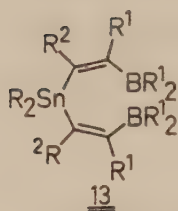
Im Laufe der Umsetzungen konnten somit folgende Verbindungen 11, 12 und 14 hergestellt werden:

	R	R ²	R ¹	%Anteil	Nebenprodukte	
	<u>11</u> l	Bz	Ph	Et	30	<u>12</u> (40%), <u>13</u> (30%)
	m	Me	Me	C ₅ H ₉	54	<u>12</u> (7%), <u>13</u> (14%)
	n	Me	Me	ⁱ Bu	90	<u>12</u> (5%), <u>13</u> (5%)
	o	Bz	Ph	ⁱ Pr	100	

	<u>12</u> o	Me	H	Me		<u>14</u>
	p	Me	Ph	Me		<u>11</u> , <u>13</u> , <u>14</u>
	r	Bz	Ph	Et	40	<u>11</u> (30%), <u>13</u> (30%)
	s	Me	Me	ⁱ Bu	5	<u>11</u> (90%), <u>13</u> (5%)

	<u>14</u> g	Me	Ph	Me	12	<u>12</u> (36%)
--	-------------	----	----	----	----	-----------------

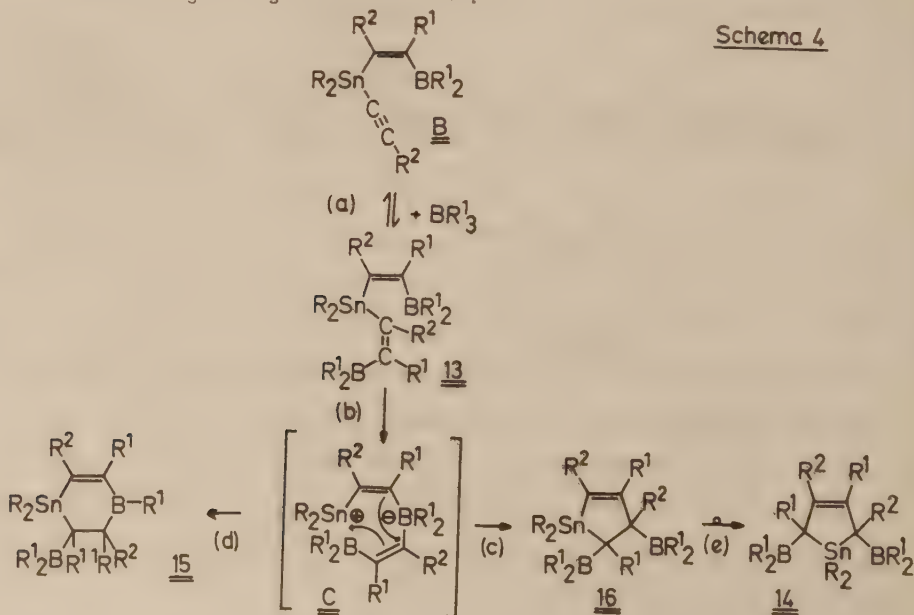
Die Darstellung von 11, 12 und 14 erfolgte nach einer, in der Literatur bekannten Vorschrift. (24) Dazu werden die entsprechenden Zinnverbindungen als Lösung in Hexan bei -78°C mit der entsprechenden Menge des Trialkylborans versetzt und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Dabei reagieren Trimethylboran und Triethylboran meist vollständig ab (z.T. stark exotherme Reaktion), während bei den anderen Boranen zur Vervollständigung der Reaktion ca. 1h auf



	R	R ²	R ¹	%Anteil	Nebenprodukte Lit.
<u>13a</u>	Me	Ph	Et	<95	<u>33</u>
b	Me	Ph	Me		<u>11</u> , <u>12</u> , <u>14</u> <u>33</u>
c	Bz	Ph	Et	30	<u>11</u> (30%), <u>12</u> (40%)
d	Me	Me	Cp	14	<u>11</u> (54%), <u>12</u> (7%)
e	Me	Me	ⁱ Bu	5	<u>11</u> (90%), <u>12</u> (5%)

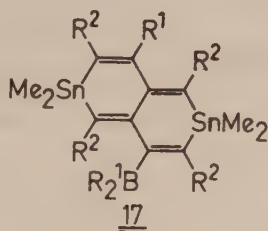
Die quantitative Darstellung von 13 mit R = Me, R² = Ph, R¹ = Et und die thermische Umlagerung von 13 in 14 kann als weiterer Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus der 1,1-Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen angesehen werden (Schema 3).

Für die Umlagerung von 13 in 14 spielt die Deorganoborierung eine wichtige Rolle. Dabei müssen eine Sn-C=, eine B-C= und eine =C-C Bindung gelöst, sowie eine Sn-C= und eine B-C Bindung neu gebildet werden. (33)



Nach Lösung der Sn-C= Bindung in 13 addiert sich das carbanionische Zentrum an die Borylgruppe (Schema 4(b)). Durch nachfolgenden elektrophilen Angriff der Stannylgruppe an der C=C Bindung entsteht entweder 15 (Schema 4(d)) oder 16 (Schema 4(c)), aus dem sich unter 1,3-Verschiebung (Schema 4(e)) der Borylgruppe schließlich 14 bildet. (33)

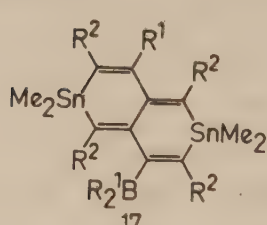
4-Dialkylboryl-2,6-dihydro-2,6-distanna-1,3,5,7,8-pentaalkyl-naphthalin 17



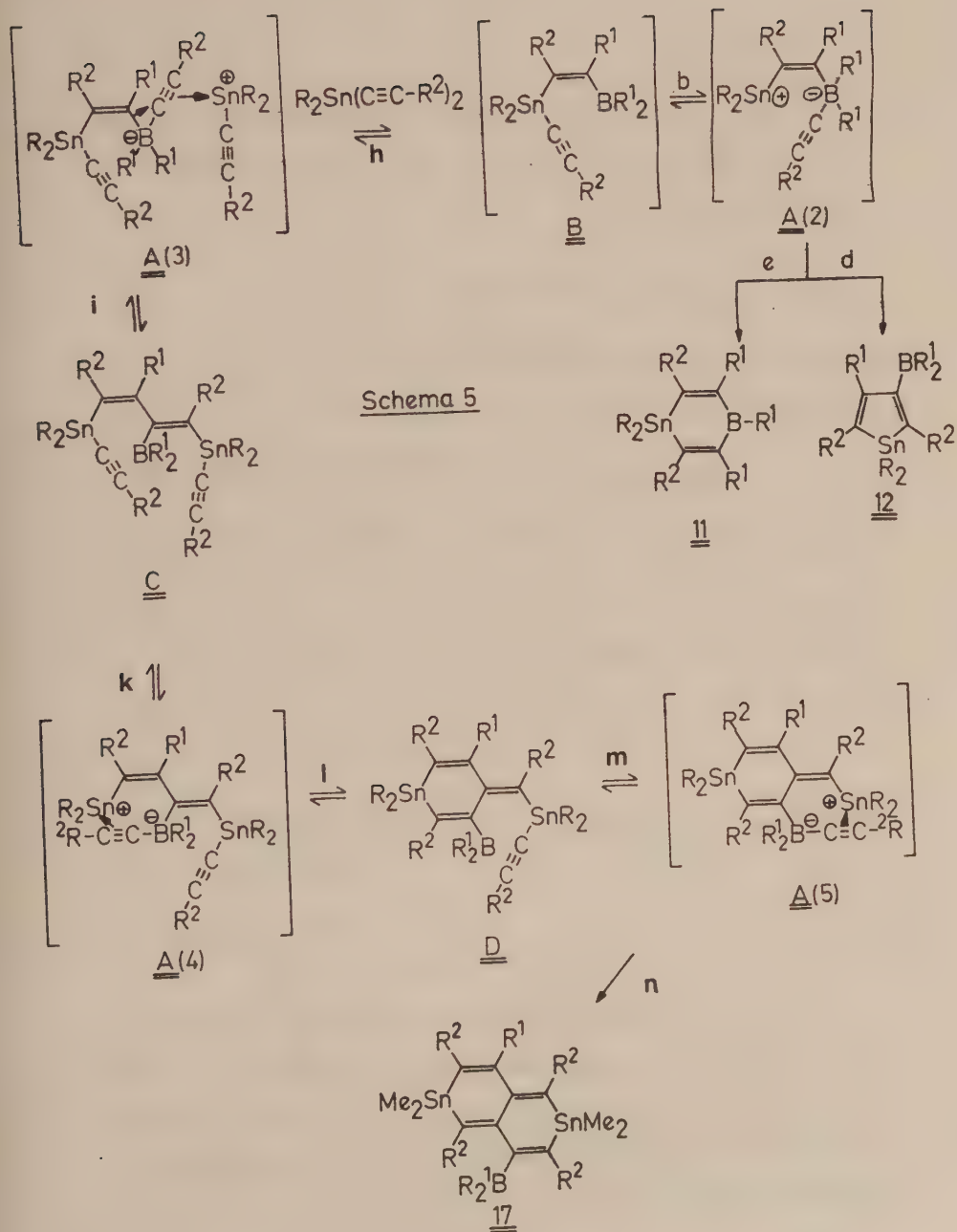
Modifiziert man die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$ ($\text{R}^2 = \text{Ph}$) mit BR^1_3 ($\text{R}^1 = \text{Me}$) im Verhältnis 2:1 etwas, kommt man zu einem sehr überraschenden Ergebnis. Neben wenig 14 entsteht eine neue heterocyclische Verbindung. Durch Analyse des ^{119}Sn -NMR-Spektrums kann diese als das bicyclische System 17 identifiziert werden.

Zur gezielten Synthese von 17 wird eine Lösung des Bis(alkinyl)stannans in Methylenchlorid vorgelegt und das Trialkylboran (Stöchiometrie 2:1) bei -78°C (bei BMe_3 : -190°C) zugegeben. Während bei der Synthese von 11, 12, 13 und/oder 14 die Reaktionsmischung schnell auf Raumtemperatur gebracht

wird, läßt man jetzt im Rührdegar langsam auftauen (über Nacht). Nach Entfernen des Lösungsmittels im ÖV bleibt das Produktgemisch als orangerotes Öl zurück, das bis zu 90% aus 17 besteht. Versuche, 17 von anderen Produkten durch Chromatographieren oder Kristallisation abzutrennen, verliefen bis jetzt ohne Erfolg.

		R ²	R ¹	%Anteil	Nebenprodukte	
	<u>17</u>	a	Me	Me	70	<u>14</u>
		b	Me	iPr	70	<u>11</u> (30%)
		c	Me	C ₅ H ₉	30	<u>11</u> (54%), <u>13</u> (14%)
		d	Ph	Me	90	<u>14</u> (10%)

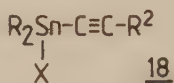
Die Bildung von 17 läßt sich erklären, wenn die Zwischenstufe B (vgl. Schema 3) lange genug "lebt" um mit einem weiteren Molekül Bis(alkinyl)stannan 10 zu reagieren. Dies bedeutet auch, daß die intramolekulare Reaktion zu A(2) (Schema 5(b)) und nachfolgender Ringschluß zu 11 und 12 (Schema 5(e,d)) langsamer sein muß als der elektrophile Angriff von B als Triorganylboran an überschüssiges 10 (Schema 5(h)). Die Reaktion verläuft dann weiter über die Borat-Zwischenstufen A(3), A(4) und A(5) (Schema 5(i-n)), wobei immer die "Alkynylgruppe" vom Bor auf den borgebundenen Alkinkohlenstoff übertragen wird. Die Zwischenprodukte C und D sind nicht stabil, sondern reagieren als Triorganylborane mit vorhandenen Sn-C≡ Bindungen weiter, bis schließlich 17 als stabile



Endstufe entsteht.

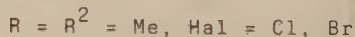
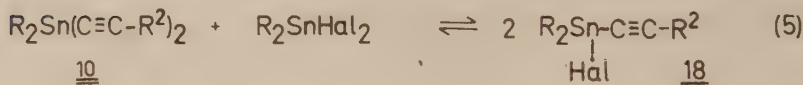
Das Entstehen von 17 kann als weiterer Beweis für die Existenz von 8 gewertet werden, da 17 auf einem anderen Weg nicht darstellbar ist.

2.2.2 Halogeno(alkinyl)dimethylstannane 18 (X = Hal)

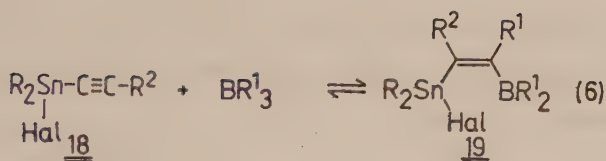


Für weitere präparative Zwecke wurden borylierte Alkynylstannane gesucht, die außerdem noch eine funktionelle Gruppe am Zinnatom tragen. Hier boten sich vor allem Verbindungen mit Sn-Hal-Bindungen an, da diese mit Nucleophilen des Typs MY leicht spaltbar sein sollten (vgl. 3.2). (4)

18 kann durch Komproportionierung von R_2SnHal_2 und $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$ nach Gl. 5) leicht erhalten werden. (9, 25)



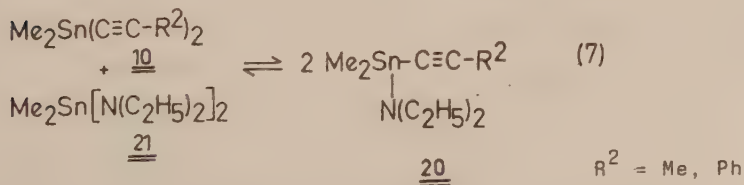
Um das Gleichgewicht ganz auf die Seite von 18 zu verschieben, muß das Dihalogenstannan im Überschuß (ca. 10%) eingesetzt werden. Die Organoborierung von 18 in Hexan bei -78°C und anschließende Destillation im HV ergibt 19 in guten Ausbeuten. (23)



Versuche, das Halogenatom nach der Organoborierung durch Umsetzungen von 2a mit Alkylborhalogeniden oder Dihalogenstannanen einzuführen, ergeben keine befriedigenden Ergebnisse.

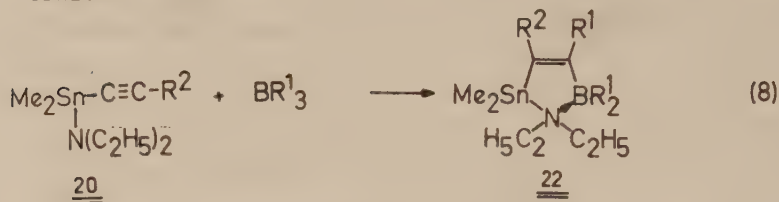
2.2.3 Diethylamino(alkinyl)stannane 20 (X = NEt₂)

Da für weitere Umsetzungen auch die Sn-N Bindung in Aminostannanen sehr attraktiv ist, ⁽³⁸⁾ wurden auch die zu 19 analogen Aminoderivate hergestellt. Über eine Austausch-Reaktion zwischen dem Bis(alkinyl)stannan 10 und dem Bis(diethylamino)stannan 21 läßt sich das Diethylamino(alkinyl)stannan 20 nach Gl. (7) bequem synthetisieren. ⁽³⁹⁾



Eine Mischung aus 10 und 21 in Hexan (10:21 = 2:3; ein Überschuß an 21 ist nötig, um das Gleichgewicht vollständig

auf die Seite von 20 zu verschieben) wird dazu 2h auf 60°C erhitzt. (39)

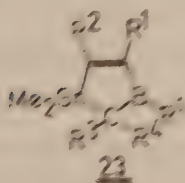


Die nachfolgende Umsetzung mit Trialkylboranen ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}$) bei -78°C in Hexan liefert bereits bei Raumtemperatur ($\text{R}^1 = \text{Me}$) bzw. nach kurzem Erwärmen auf 60°C ($\text{R}^1 = \text{Et}$) quantitativ 22. Durch starke intramolekulare N→B-Koordination liegt 22 als 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratol vor. Eine weitere Reinigung von 22 ($\text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{Et}$) durch Destillation oder Kristallisation bei -78°C ist nur unter großen Verlusten möglich. (39)

		R^2	R^1	Lit.
<u>22</u>	a	Me	Me	39
	b	Me	Et	39
	c	Me	ⁱ Bu	39
	d	Me	C_5H_9	
	e	Ph	Et	

Zum Vergleich wäre auch die Synthese einer, zu 20 analogen Verbindung interessant, in der die Ethylgruppen am Stickstoffatom durch Methylgruppen ersetzt sind. Dies ist jedoch an präparativen Schwierigkeiten bei der Darstellung des $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ gescheitert.

erhöhter zur Lagerung "guter", weniger feuchte (ungefähr 1000) bis 2000 g eines dieser Zwischenstadiume 22 oder es stellt sich statt dessen einsteht das Stereocenter 23 (vgl. 2.4, (40)).



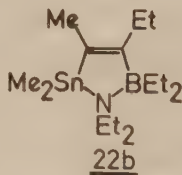
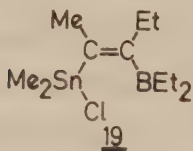
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Lit.
23a	iPr	Me	Me	Me	40
c	Me	Me	Me	Me	40
c	C ₅ H ₉	Me	Cyclopentyl		
d	iPr	Ph	Me	Me	

Für R¹ = Cyclopentyl findet man in (38) eine weitere Methode eine Mischung aus 22c und 22d nach 24a bei Raumtemperatur mit einer des Stereocenter 22 in 23 umgewandelt. Für R¹ = iPr wird eine Mischung aus 22c und 22d erreicht, die destillativ getrennt werden kann. Bei R¹ = iPr entsteht das Stereocenter 23a sofort. (40)

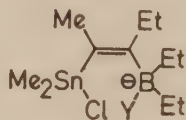
3 REAKTIONEN DER ORGANOBORIERUNGSPRODUKTE

3.1 Allgemeines

Wie die Reaktionen der Organoborierungsprodukte der Mono- und Bis(alkinyl)stannane zeigen, ⁽⁹⁾ eröffnet die cis-Stellung von organometallischen Resten an der C=C Doppelbindung eine Fülle von interessanten präparativen Aspekten. Durch die Einführung funktioneller Gruppen am Zinnatom in den Verbindungen 19 und 22 wird dieses Synthesepotential noch erweitert.



Dabei sind für 19 grundsätzlich Reaktionen zu erwarten, die denen anderer Organozinnhalogenide entsprechen. ⁽⁴⁾ Jedoch ist bei der Reaktion von 19 mit einem Nucleophil Y zu berücksichtigen, daß es zu einer primären Boratbildung kommen kann:



Diese ionische Zwischenstufe wird i) die Art der Folgereaktionen und damit ii) die Produktverteilung bestimmen. Ob der Angriff des Nucleophils zunächst am Zinn- oder am Boratom stattfindet, sollte eine Frage der Basizität und des sterischen Anspruchs des Nucleophils sein. Die Untersuchung der Reaktion von 19 mit verschiedenen Nucleophilen zeigt somit

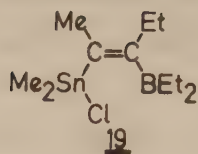
- neben grundsätzlichem Interesse an der mechanistischen Fragestellung - wichtige Anwendungen für Verbindungen vom Typ 19.

Die koordinative N $\rightarrow$ B Bindung in 22 bedingt, daß einige, für Aminostannane typische Reaktionen ⁽³⁸⁾ - vor allem solche, die auf der Basizität des Sn-N-Stickstoffs beruhen - nicht glatt verlaufen. Andererseits erhöht der "Azonias"-Stickstoff die Lewis-Acidität des Zinnatoms in 22. Da auch die N $\rightarrow$ B Bindung aus sterischen Gründen nicht besonders stark ist, sind Verbindungen vom Typ 22 ebenfalls attraktive Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen (vgl. 3.3).

Die Mehrzahl der nachfolgenden Umsetzungen wurde mit der Absicht durchgeführt neue Heterocyclen zu erhalten. Die z.T. überraschenden Ergebnisse (besonders für 19) haben zu weiteren exemplarischen Untersuchungen angeregt, die noch nicht abgeschlossen sind (z.B. 3.2.1, 3.2.3, 3.2.5, 3.3.2, 3.3.3, 3.3.4). Trotzdem soll auch über diese vorläufigen Ergebnisse berichtet werden.

Sowohl 19 als auch 22 sollten sich als Vorstufen für die Synthese von 1,2,5-Azastannaborolen eignen. Systematische Versuche zur Darstellung dieser interessanten Verbindungsklasse (vgl. die Chemie der 1,2,5-Azasilaborole ⁽⁴¹⁾) werden in 3.4 beschrieben.

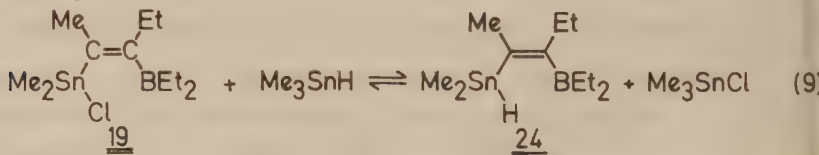
3.2 Reaktionen von 19



3.2.1 mit Metallhydriden

Es gibt mehrere Alternativen für die Produkte aus der Reaktion von 19 mit Metallhydriden. Um erste Informationen zu sammeln, ist die Reaktion von 19 mit Me_3SnH wichtig.

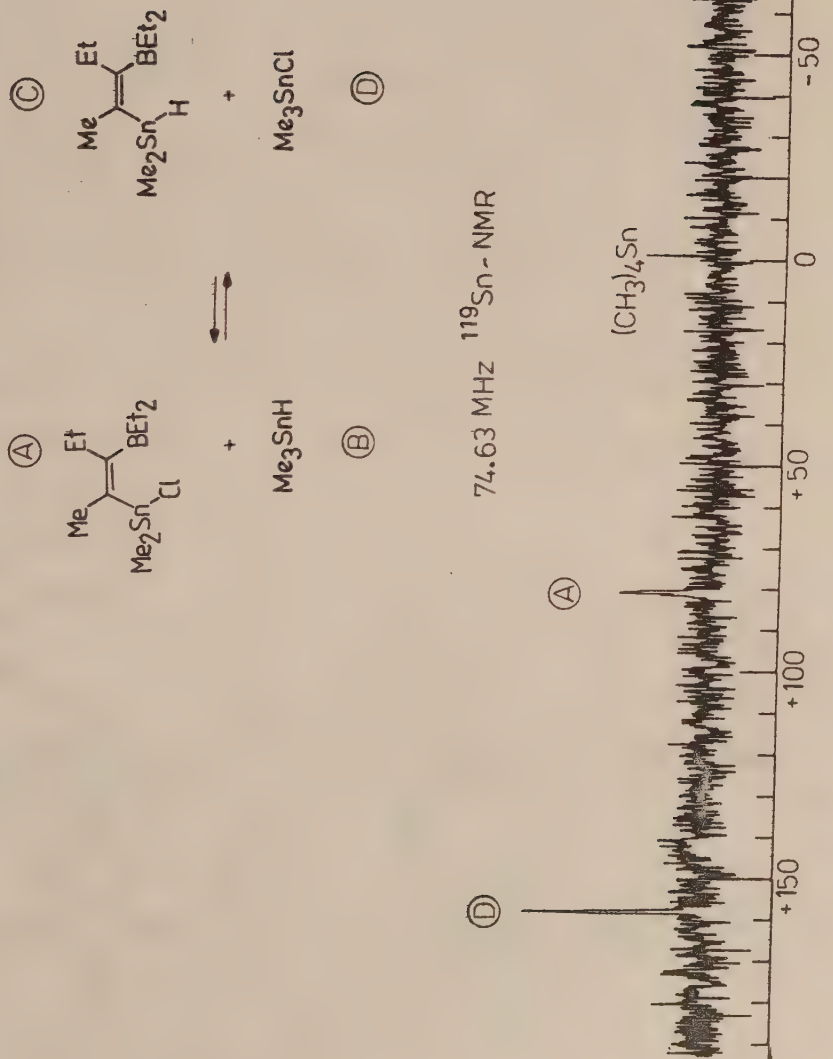
Um den Reaktionsverlauf so gut wie möglich verfolgen zu können, wird die Umsetzung im NMR-Rohr durchgeführt (bei -78°C ; LSM: C_6D_6). Ein ^{119}Sn -NMR-Spektrum sofort nach Erwärmen auf Raumtemperatur zeigt, daß ein rascher H/Cl-Austausch zwischen den Zinnatomen stattgefunden hat, bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes (Edukte : Produkte ca. 1 : 1) (vgl. Abbildung 1).



Alle spektroskopischen Daten (NMR, IR) sprechen eindeutig gegen eine Struktur mit einer Sn-H-B Brücke.

24 ist in dieser Reaktionsmischung nicht stabil (selbst bei niedriger Temperatur und Lichtausschluß). Bereits nach 24h findet man nur noch schwerlösliche, nicht identifizierbare Folgeprodukte.

Abbildung 1: ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von 19 mit Me_3SnH

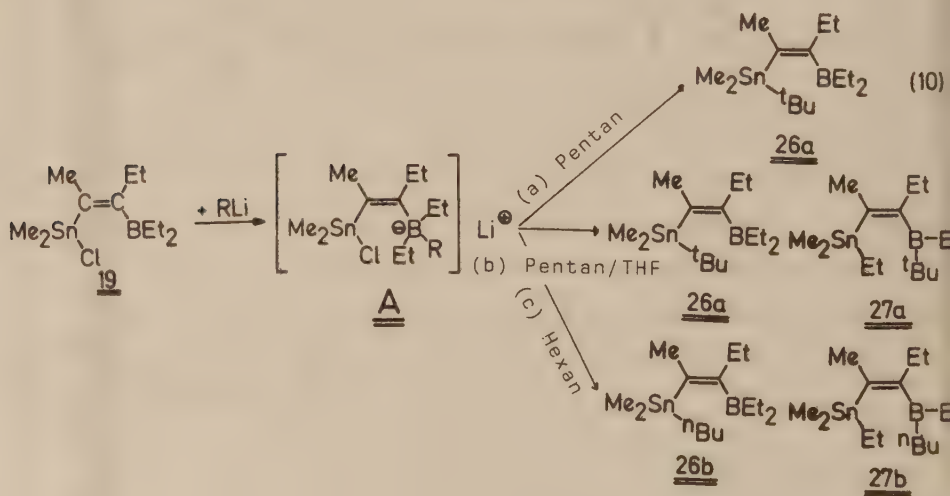


3.2.2 mit Organyl-Lithium-Verbindungen

Die Reaktion von Organoboraten mit Lithium-Organyle führt i.allg. zu Organoboraten. (42, 43) In 19 kann jedoch auch ein direkter Angriff am Zinnatom zur Chlorid-Substitution führen. Diese Konkurrenz sollte unter Variation der Nucleophilie und dem sterischen Anspruch der verwendeten Organyle bewiesen werden.

i) Lithiumalkyle LiR (R = ^tBu (25a), ⁿBu (25b))

Die Kontrollversuche wurden im NMR-Rohr-Maßstab durchgeführt. Dabei wird 19 im jeweiligen Lösungsmittel (-gemisch) im NMR-Rohr vorgelegt und das Lithiumalkyl als Lösung in Hexan (ⁿBu) bzw. Pentan (^tBu) zugegeben. Die Produkte werden nur NMR-spektroskopisch (¹¹B und ¹¹⁹Sn) identifiziert.

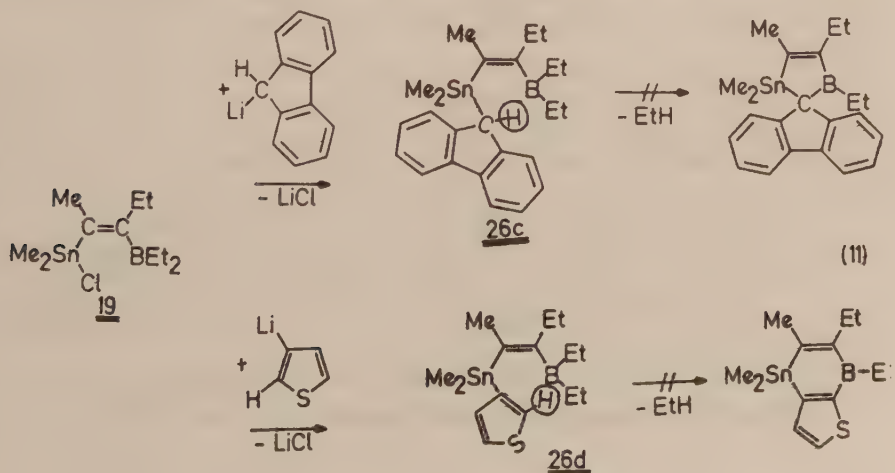


Die Ergebnisse (Gl. 10(a,b,c)) stimmen gut mit den Erwartungen überein:

Bei großer Sperrigkeit von R (^tBu) ist das Borat A nicht sehr günstig. Unter Abspaltung von LiCl wird die ^tBu -Gruppe auf das Zinnatom übertragen und es entsteht 26a (Gl. 10(a)). Bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels (hier THF) wird die Borat-Zwischenstufe besser stabilisiert. Dadurch kann sowohl die ^tBu - wie auch die Et-Gruppe vom Bor auf das Zinnatom, unter gleichzeitiger Eliminierung von LiCl übertragen werden (Gl. 10(b)). Im Fall von weniger sperrigen Resten R (^nBu) ist ebenfalls sowohl die Übertragung von R wie auch einer Ethylgruppe aus A möglich (Gl. 10(c)).

ii) 9-Fluorenyllithium (25c), 3-Thienyllithium (25d)

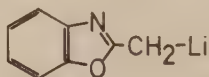
Beim Einsatz von 25c und 25d werden ausschließlich die Verbindungen 26c und 26d erhalten.



Der Grund für die einheitliche Bildung von 26c dürfte im großen sterischen Anspruch des Ringsystems 25c zu suchen sein. Diese Umsetzung ist deshalb ein Beispiel, in dem der nucleophile Angriff hauptsächlich am Zinnatom erfolgt. Es ist jedoch nicht klar, weshalb sich 25d mit 19 einheitlich zu 26d umsetzt.

Obwohl 26c und 26d acide H-Atome tragen (durch Kreise gekennzeichnet), schlugen Versuche der thermischen Ethan-Abspaltung zu neuen Heterocyclen bisher fehl. So läßt sich 26c in Toluol 3d auf 130°C erhitzen und 26d kann ohne Zersetzung bei 107-110°C / 10^{-2} Torr destilliert werden.

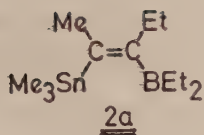
iii) 2-(Lithium-methyl)benzoxazol 25e



Einen Sonderfall bildet das Reagenz 25e, welches sich mit 19 in völlig unerwarteter Weise umsetzt. #

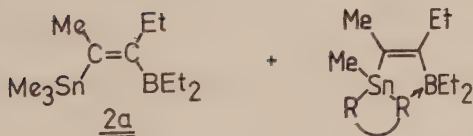
Dazu wird das 2-Methylbenzoxazol in Et₂O bei -78°C mit ⁿBuLi in Hexan deprotoniert und nach 30 min. Rühren, ebenfalls bei -78°C 19 rasch zugegeben. Die Aufarbeitung (Abfiltrieren von LiCl, Entfernen von LSM) erfolgt wie üblich. Die 1:1-Reaktion liefert ca. 50% 2a und 50% einer neuen polycyclischen Verbindung 28, die Zinn mit der Koordinationszahl 5 enthält.

vgl. Lithiierung des 2-Methyl-benzthiazols. (128)



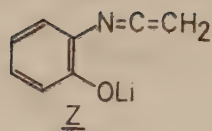
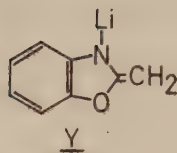
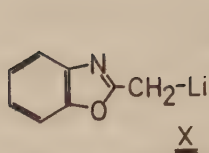
$2 \text{RLi} \rightarrow \text{LiR} \quad \text{RLi}$
 $\downarrow + 2 \text{Me}_2\text{Sn}$

Schema 6

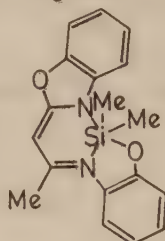


Erleichtert wird dieser Austausch auch durch die Möglichkeit koordinativer Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff- und Sauerstoffatomen mit Zinn und/oder Bor.

Sehr fraglich ist auch die Form, in der das Lithiumsalz des 2-Methylbenzoxazols vorliegt. Prinzipiell gibt es dafür 3 Möglichkeiten:



Nach den Erfahrungen aus den Reaktionen mit Me_3SnCl (44) scheint X die bevorzugte Form zu sein. Andere Beispiele für die Lithiierung von 2-Methybenzoxazol sind in der Literatur allerdings nicht bekannt. Die Umsetzung von 25e mit Me_2SiCl_2 führt jedoch zu einem ähnlichen Ergebnis wie für 19. Es entsteht fast ausschließlich

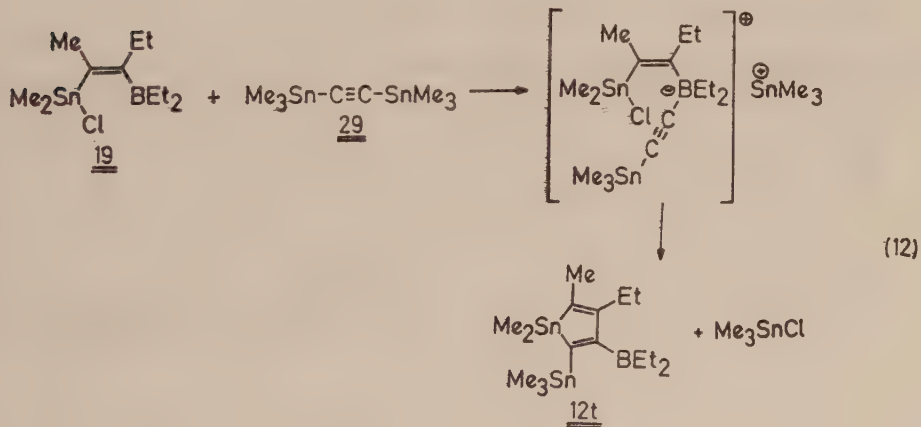


Dies legt die Vermutung nahe, daß die Form der Lithiumverbindung wesentlich für das spätere Produkt verantwortlich ist.

3.2.3 mit Alkynylstannanen

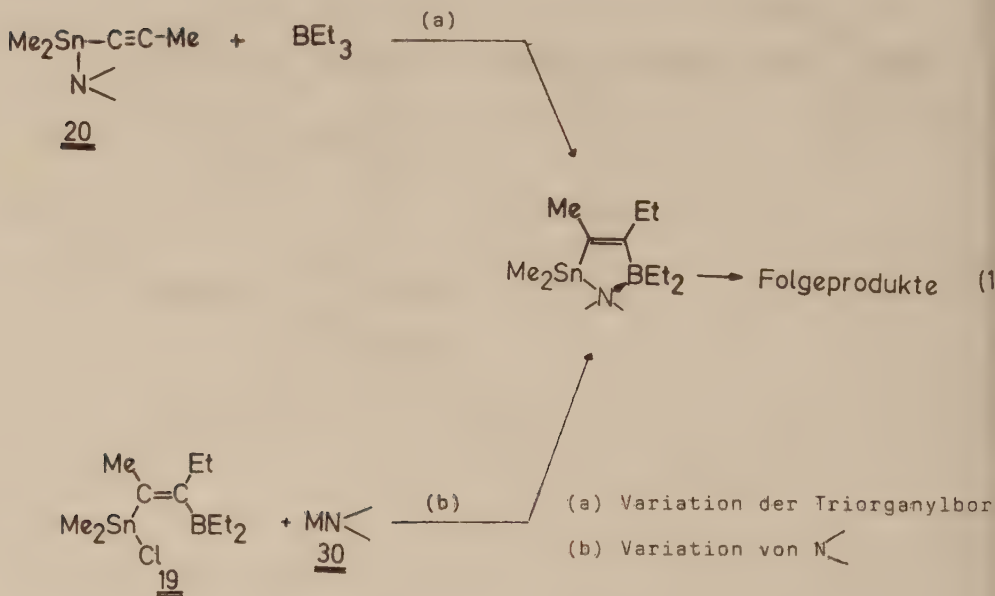
Wie bereits berichtet, (9, 23, 25) ist es durch die Umsetzung von 19 mit $\text{LiC}\equiv\text{C}-^t\text{Bu}$ möglich, unterschiedlich substituierte Stannacyclopentadiene 12 herzustellen. Da dazu aber immer frische Lithiumverbindungen benötigt werden, ist diese Methode aufwendig. Auf der Suche nach einem präparativ günsti-

geren Syntheseweg und als Vergleich zu den bereits beschriebenen Reaktionen mit polaren Metallorganylen wurde 19 mit dem Bis(trimethylstannyl)acetylen 29 - zunächst im NMR-Rohr-Maßstab - umgesetzt. Unter den gewählten Bedingungen (19 in C_6D_6 bei $-78^\circ C$ vorlegen und 29 ungelöst zugeben) erhält man das 1-Stanna-2,4-cyclopentadien 12t nach Gl. (12).



3.2.4 mit Metallamiden

Als Vergleich zu den Befunden der Organoborierung der Diethylamino(alkinyl)stannane 20 bieten sich v.a. die Reaktionen mit Lithium-Stickstoff-Verbindungen an.



Während bei den Organoborierungsreaktionen (Gl.13(a)) nur die Reaktivität und "Größe" des Triorganylborans variiert werden kann, sollten die Ergebnisse aus den Umsetzungen von 19 mit $\text{LiN}^{\leftarrow}$ (Gl.13(b)) auch Aussagen über die Folge der unterschiedlichen Basizität des Stickstoffatoms erlauben.

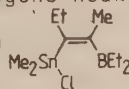
Nach Gl.13(b) erwartet man für die Umsetzungen von 19 ($\text{R}^1 = \text{Et}$) mit den Lithium-Stickstoff-Verbindungen bei nukleophilen Angriff am Zinn zunächst Produkte des Typs 22. Die Versuche mit z.T. sehr unterschiedlichen Metallamiden zeigen jedoch, daß die Reaktionen keineswegs so einfach ablaufen, und da als elektrophile Zentren Zinn und Bor in Konkurrenz treten, eine Reihe möglicher Produkte entstehen können.

Die Reaktionsbedingungen sind dabei fast analog: Die Lithium-Stickstoff-Verbindung wird in Hexan oder Toluol gelöst/suspendiert bei -78°C vorgelegt und eine Lösung von 19 in Hexan rasch zugegeben. Nach dem Auftauen wird anschließend 1h auf $60-70^\circ\text{C}$ erwärmt [#].

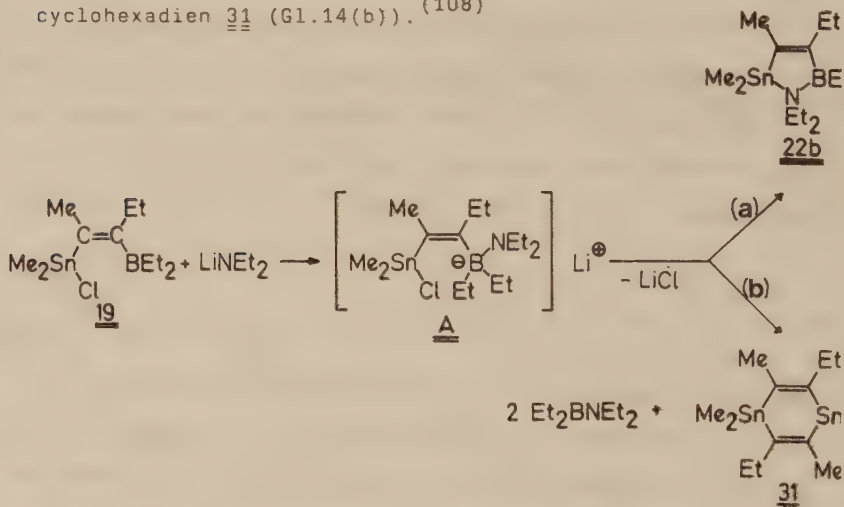
i) LiNEt_2

Mit LiNEt_2 entsteht, wie erwartet das 1,2-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratol 22b sauber und in guten Ausbeuten. Allerdings ist es sehr wichtig in großer Verdünnung zu arbeiten. Ansonsten kommt es zu einer Konkurrenzreaktion und man er-

[#] Dabei ist eine gewisse Löslichkeit der Lithium-Stickstoff-Verbindung notwendig. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, tritt keine Reaktion ein. So führt z.B. die rein heterogene Reaktion mit NaNH_2 in Toluol zu einer Umlagerung von 19 in



hält das 1,4-Distannacyclohexadien 31. Diese extreme Konzentrationsabhängigkeit - durch geeignete Wahl der Lösungsmittelmenge läßt sich die Reaktion vollständig in die Richtung von 22b oder 31 verschieben - läßt den Schluß zu, daß eine Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularer Reaktion stattfindet. Bei einer hohen Konzentration der Reaktionsmischung ist nur sehr wenig A in Lösung. Dadurch kann das Lithiumkation durch Koordination an 2 Stickstoffatome zwei oder mehr Moleküle A verknüpfen. Bei der anschließenden Abspaltung von LiCl und Entwicklung von 2 Äquivalenten Et₂BNE entsteht über eine intermolekulare Reaktion das 1,4-Distannacyclohexadien 31 (Gl.14(b)). (108)



Bei einer größeren Verdünnung ist jedoch ein Teil von A gelöst. Die starke Li-N Wechselwirkung in A bedingt, daß sich Zinn und Stickstoff sehr nahe kommen. Bei Eliminierung von LiCl reagiert schließlich A intramolekular, unter Schließung der Sn-N Bindung zu 22b ab (Gl.14(a)).

Der Nachweis der Reaktionsprodukte erfolgt leicht über die ¹¹⁹Sn- (Abbildung 2) und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Abbildung 3)

74.63 MHz ^{119}Sn -NMR



$\delta^{119}\text{Sn} - 154.6$

$3J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 1477 \text{ Hz}$

? Isomer
Imp.

-150

-160

$\delta^{119}\text{Sn}$

Abbildung 2: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von 31. Die charakteristische ^{119}Sn -chemische Verschiebung, die Größe der Kopplungskonstante $2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ und die Intensität der Satellitensignale bestätigen die getroffene Strukturzuordnung.

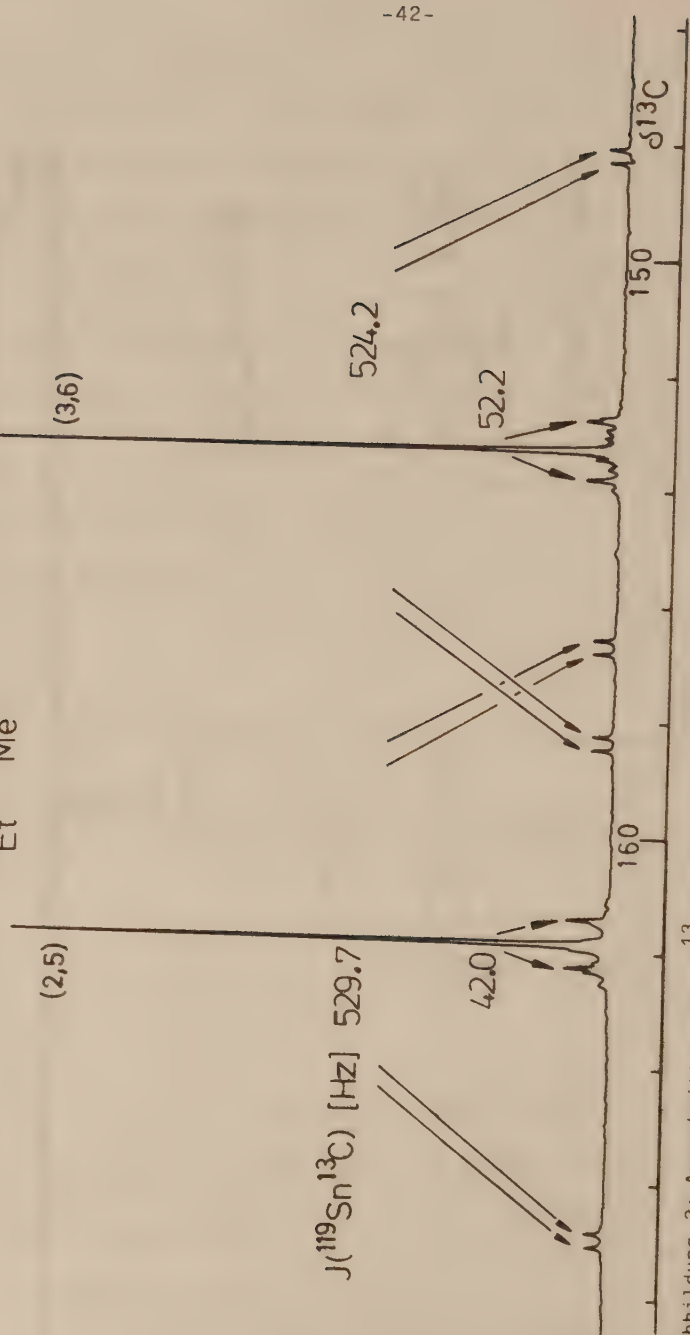
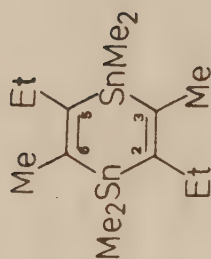


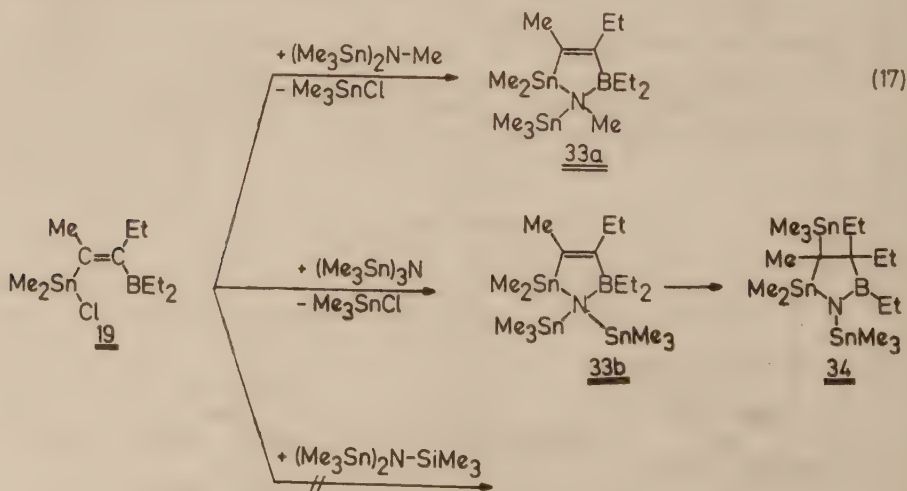
Abbildung 3: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 31. Gezeigt sind die beiden Resonanzsignale für die olefinischen Kohlenstoffatome mit einem doppelten Satz an 117/119 -Sn-Satelliten.

Durch die Sperrigkeit der Trimethylsilyl-Substituenten kommt es aber zu keiner koordinativen N→B Bindung. Die, i.Vgl. zu 22f herabgesetzte Basizität des Stickstoffatoms verhindert eine Protonen-Abstraktion und damit die Umlagerung in ein 1,2-Dihydro-1,3-stannaborol (selbst bei Erhitzen auf 80°C für 12h). (45)

iv) $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N-R}$ ($\text{R} = \text{Me}$ (32a), SnMe_3 (32b), SiMe_3 (32c))

Die verwendeten Stannylamine unterscheiden sich bereits wesentlich in ihrer Reaktivität. 32a hat bei Erreichen von Raumtemperatur bereits abreagiert, bei 32b muß bis zur vollständigen Reaktion 12h bei Raumtemperatur gerührt werden, und bei 32c findet man selbst nach einer Woche bei 70°C keine Anzeichen einer Reaktion.

Auch die für 32a und 32b gefundenen Reaktionsprodukte sind sehr unterschiedlich:



So entsteht aus der Umsetzung von 19 mit 32a bei Eliminierung von Me_3SnCl das 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratol 33a. Mit 32b erhält man jedoch über intermediär gebildetes 33b den Heterocyclus 34.

Es ist also auch hier eine deutliche Abhängigkeit von der Basizität des Aminstickstoffs und dem sterischen Anspruch der Substituenten zu erkennen.

In der Reihe 22g > 33b > 33a nimmt die Basizität des Stickstoffatoms zu, wodurch in 33a und 33b die Koordination $\text{N} \rightarrow \text{B}$, trotz des sterischen Anspruches noch möglich ist. 33b ist in dieser Form aber nicht stabil und lagert sich in der Reaktionsmischung langsam - vielleicht unter "Mitwirkung" des abgespaltenen Me_3SnCl - in 34 um (nach 3d abgeschlossen).

33a und 34 sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind (34 kristallisiert in der Vorlage aus).

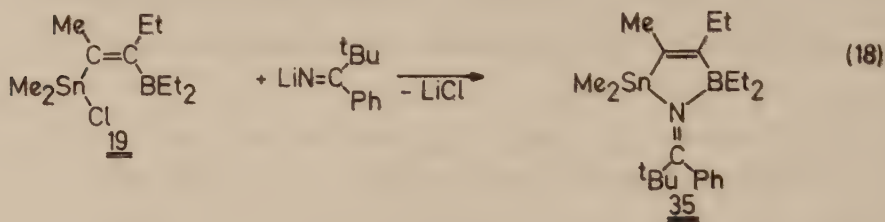
Die erhoffte Me_3SnEt -Abspaltung aus 33a zum 1,2-Dihydro-1,2,5-azastannaborol erfolgt nicht (vgl. 3.4).

3.2.5 mit N-Lithium-ketimiden

Alle bisherigen Umsetzungen wurden mit Verbindungen durchgeführt, in denen der Stickstoff formal sp^3 -hybridisiert ist.

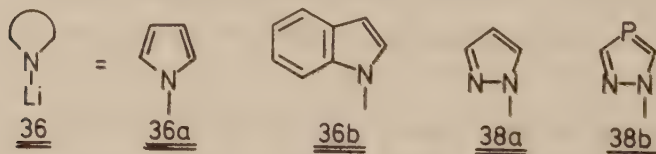
Als Beispiel für die Reaktivität eines sp^2 -Stickstoffs soll die Reaktion von 19 mit einem N-Lithium-ketimid gelten. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen quanti-

tativ zu 35, in dem ebenfalls eine starke N-B Koordination vorliegt. Die Stereochemie geht eindeutig aus den NMR-Spektren (^1H -NMR) hervor.

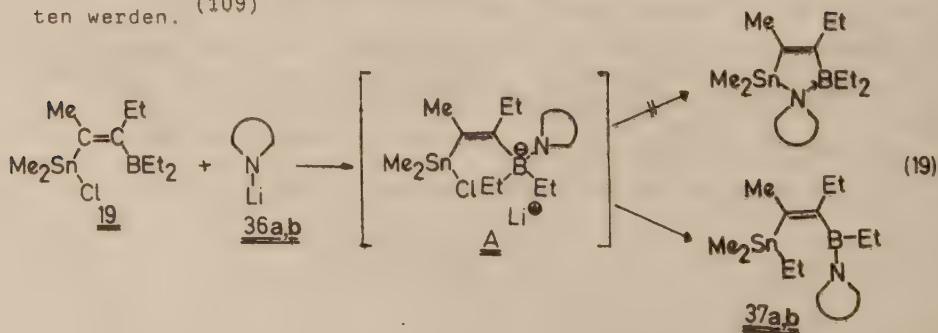


3.2.6 mit N-metallierten Heteroaromaten

Die folgenden lithiierten Stickstoffheterocyclen wurden zur Umsetzung mit 19 gebracht:

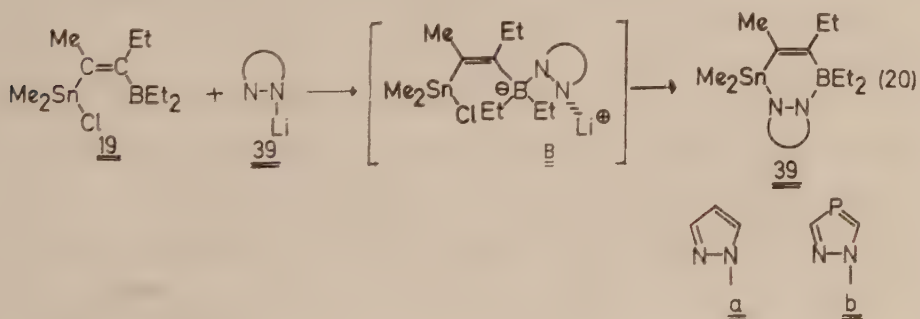


Dabei sind vor allem die Ergebnisse für 36a und 36b relativ überraschend, da hier ausschließlich die Alkenyl-(N-azolyl)-borane 37a und 37b als farblose ölige Flüssigkeiten erhalten werden. (109)



Anders als bei dem sperrigen Lithium-Organyl 25c (siehe 3.2.2) kann der Angriff der N-Lithium-Azole 36a und 36b noch am Boratom erfolgen. Aus sterischen Gründen - die BC_3 -Ebene nimmt eine annähernd senkrechte Stellung zur $C=C-B$ -Ebene ein - geschieht dies an der der Stannylgruppe entgegengesetzten Seite der BC_3 -Ebene. Dies führt zu einer Konformation wie für A (Gl.19) dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen dem Lithiumkation und dem Azolstickstoff ist dabei sehr schwach. Dadurch kommt es bei der Eliminierung von $LiCl$ nicht zur Bildung einer $Sn-N$ Bindung (wie im Fall der Dialkylamide in 3.2.4), sondern zur Übertragung einer Ethylgruppe vom Bor auf das Zinnatom. (109)

Für 38a und 38b sind die Verhältnisse durch die Nachbarschaft des Azolylstickstoffs zu einem zweiten Stickstoffatom sehr viel einfacher.



In der Borat-Zwischenstufe B kann dieses Stickstoffatom das Lithiumkation an sich binden. Zinn und Stickstoff kommen sich dadurch sehr nahe, und unter Abspaltung von $LiCl$ entsteht eine neue $Sn-N$ Bindung in 39. (110)

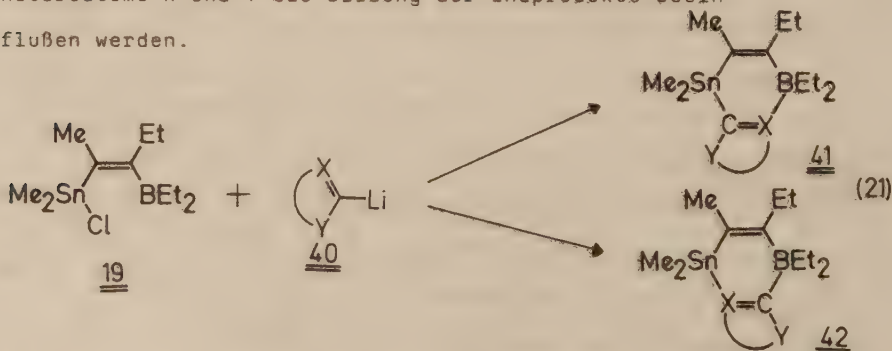
Zur Synthese der Verbindungen 37 und 39 wird eine Suspension des frisch hergestellten lithiierten Hetero-

aromaten in Toluol bei -78°C mit der stöchiometrischen Menge an 19 in Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 1h auf 70°C erhitzt. Nach Abfiltrieren des LiCl-Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, verbleiben 37 und 39 als farblose ölige Flüssigkeiten.

3.2.7 mit C-lithiierten Heterocyclen 40

Die Möglichkeit, stabile Trimethylsilyl- und Trimethylstannyl-Derivate von Heteroaromaten herzustellen, ist aus der Literatur bereits bekannt. (46, 47, 111) Die Lithiierung der Heterocyclen erfolgt durch H-Abstraktion oder Metall-Halogen-Austausch mit Lithium-Alkylen [#]. Bei tiefen Temperaturen (-78°C) führt die Reaktion mit Me_3SnCl unter LiCl-Abspaltung glatt zu den gewünschten Produkten. (46, 47, 111)

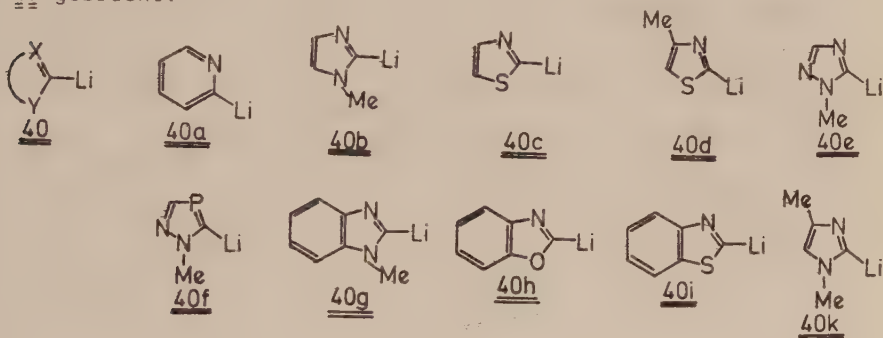
In Analogie dazu sollten nun auch die Umsetzungen der Heterocyclen 40 mit dem Alkenylstannan 19 durchgeführt werden. Dabei ist vor allem die Frage interessant, inwieweit die Heteroatome X und Y die Bildung der Endprodukte beeinflussen werden.



Allgemeine Literaturübersicht zu solchen Metallierungsreaktionen: (129)

Prinzipiell sind zwei Produkte, 41 und 42 denkbar. 41 kann durch $X \rightarrow B$ Koordination als sechsgliedriger Ring vorliegen und in 42 begegnen wir einer zwitterionischen Struktur.

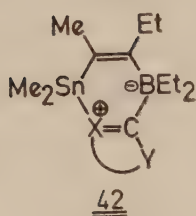
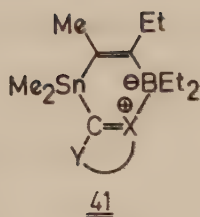
Die folgenden Heterocyclen 40 wurden zur Umsetzung mit 19 gebracht: #



Die Lithiierung der Heteroaromaten erfolgt nach (46, 47, 112) in einem Hexan/Et₂O- oder Hexan/THF-Gemisch mit ⁿBuLi bei -78°C ^S. Ebenfalls bei -78°C wird die stöchiometrische Menge 19 als Lösung in Hexan rasch zugegeben. Die Reaktion erfolgt bereits bei tiefer Temperatur und ist beim Erreichen von Raumtemperatur abgeschlossen. Nach Abfiltrieren des LiCl-Niederschlages und Entfernen von Lösungsmittel im Vakuum werden die Produkte NMR-spektroskopisch identifiziert (zunächst über $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$).

^S Es ist wichtig, darauf zu achten, daß diese Reaktionsmischungen immer bei tiefer Temperatur gehalten werden, da sonst Zersetzungsprodukte entstehen.

Zur Chemie von Diazaphospholen vgl. auch Lit. (130 - 133).



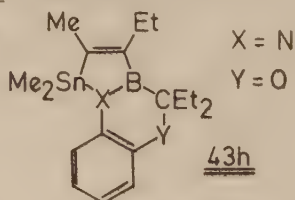
	% a) Nebenprodukte a)	
<u>41a</u>	100	
<u>41b</u>	78	22% <u>42b</u>
<u>41c</u>	81	19% <u>42c</u>
c)	74	26% <u>42c</u>
<u>41e</u>	95	5% <u>42e</u>
<u>41f</u>	b)	90
<u>41g</u>	46	27% <u>42g</u>
<u>41k</u>	ca.50	ca.50% <u>42k</u>
<u>42d</u>	100	
<u>42h</u>	100	

a) nach ^{11}B -NMR-Spektrum

b) keine intramolekulare P $\rightarrow$ B Koordination

c) nach 3 Wochen bei Raumtemperatur

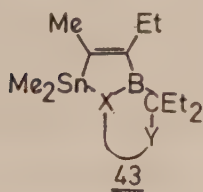
42h ist bei Raumtemperatur nicht stabil und hat sich nach 12h vollständig in eine Verbindung 43h umgewandelt. Durch Analyse der NMR-Spektren wird 43h als



identifiziert. 43i (Y = S) entsteht auch bei der Umsetzung von 19 mit 40i. Hier kann zuvor weder die Bildung von 41i noch von 42i beobachtet werden. Die Vermutung, daß die Umlagerung nur aus 42 erfolgt, wird durch die thermische Stabilität der

reinen Verbindungen 41 (Ausnahme 41f) bestärkt. Erhitzt man jedoch die Mischung von 41c und 42c 24h auf 70°C, findet man eine teilweise Bildung von 43c.

Das Entstehen von 43 kann durch eine (1,2)- und eine, darauf folgende, (1,2)²-Verschiebung erklärt werden.⁽⁴⁸⁾ S Bei der (1,2)-Verschiebung wird in 42 eine Ethylgruppe vom Bor auf das benachbarte Alken-Kohlenstoffatom übertragen. Danach erfolgt die Übertragung der zweiten Ethylgruppe unter gleichzeitiger Umlagerung ((1,2)²-Verschiebung) zu 43.



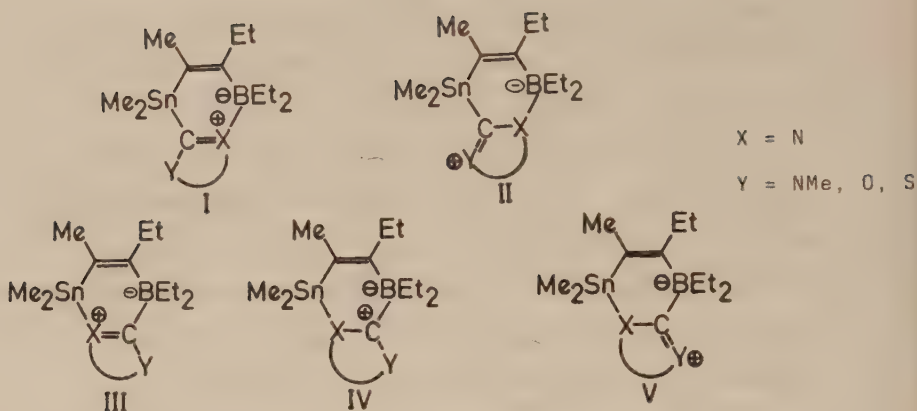
	% a)	Nebenprodukte a)
<u>43c</u>	29	41% <u>41c</u> , 30% <u>42c</u>
<u>43h</u>	100	
<u>43i</u>	95	5% <u>42i</u>

a) nach ¹¹B-NMR-Spektrum

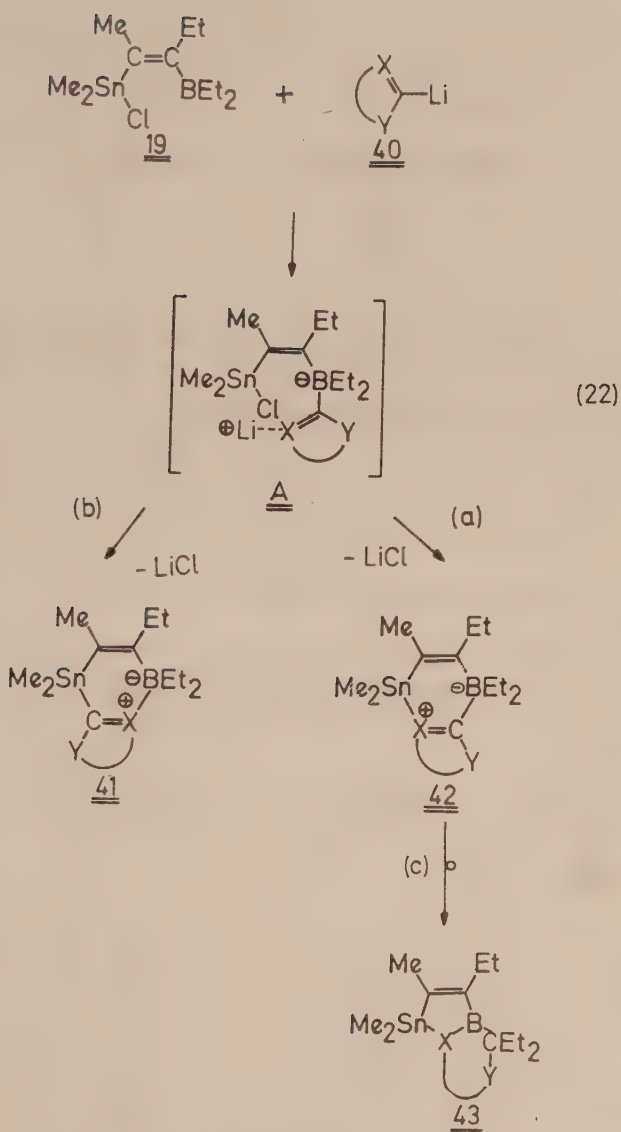
Der nucleophile Angriff erfolgt auch hier bevorzugt am Boratom zu einer Borat-Zwischenstufe A. Bei Eliminierung von LiCl kann dann entweder durch Übertragung des Heterocyclus' eine neue Sn-C Bindung geknüpft werden (Gl. 22(b)) oder es erfolgt, unter Bildung einer Sn-X Bindung ein rascher Ringschluß zu 42 (Gl. 22(a)). Welcher der beiden Wege ((a) oder (b)) genommen wird, scheint von mehreren Faktoren abzuhängen.

Betrachtet man die beiden möglichen Produkte 41 und 42 hinsichtlich der Ladungsverteilung, kommt man zu folgenden, wichtigen VB-Strukturen:

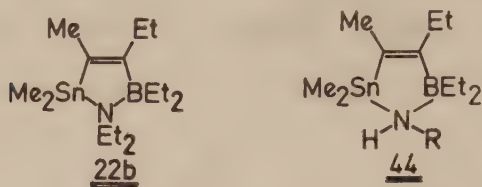
^S Solche Umlagerungen sind in der Organoborchemie zwar bereits seit einiger Zeit bekannt, der genaue Mechanismus aber noch nicht näher untersucht. Weitere Literatur: ⁽⁴⁹⁾



Für 41 existieren 2 Grenzstrukturen **I** und **II**, mit einer geringeren Beteiligung von **II** aufgrund der größeren Ladungstrennung. Für Y = O, S wird **II** noch unwahrscheinlicher, da Sauerstoff und Schwefel als Träger positiver Partialladungen ungünstig sind. Für 42 sind die 3 Grenzstrukturen **III**, **IV** und **V** besonders wichtig. Dabei sollte **V** gerade für die Heteroatome Y = O, S eine wenig günstige Form im Vergleich zu Y = NMe darstellen. Deswegen ist anzunehmen, daß für Y = O, S **IV** für die Beschreibung der Ladungsverteilung besonders zu berücksichtigen ist. Eine Umlagerung des kinetisch kontrollierten Produktes 42 in das, vermutlich thermodynamisch günstigere System in 41 (z.B. Sn-C gegen Sn-N, B-N gegen B-C) ist damit auch im Hinblick auf die günstigere Ladungsverteilung in **I** von Vorteil. Ist diese Umlagerung aus sterischen Gründen (Substituenten an der C=C Doppelbindung zwischen X und Y) gehindert, so entsteht bevorzugt 42, aus dem sich auch der Heterocyclus 43 bilden kann (Gl. 22(c)).

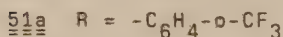
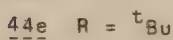
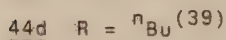
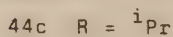
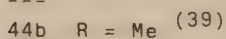
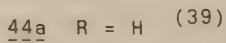
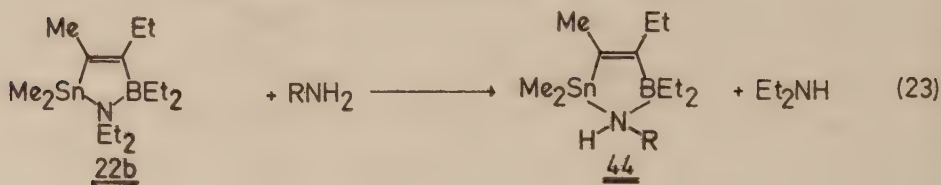


3.3 Reaktionen der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole



In den 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratolen kann sowohl die koordinative N→B wie auch die schwache Sn-N Bindung durch H-acide Verbindungen angegriffen werden. Besonders interessant sind dabei die Umsetzungen mit Ammoniak und primären Aminen. Durch anschließende Ethan-Abspaltung aus den so erhaltenen Produkten sollte es möglich sein, die zu den 1,2,5-Azasilaborolen analogen Zinnderivate herzustellen.

3.3.1 mit Ammoniak und primären Aminen



Nach Gl.23 gelingt die Umsetzung von 22b mit Ammoniak und primären Aminen unter Freisetzung von Diethylamin zu den

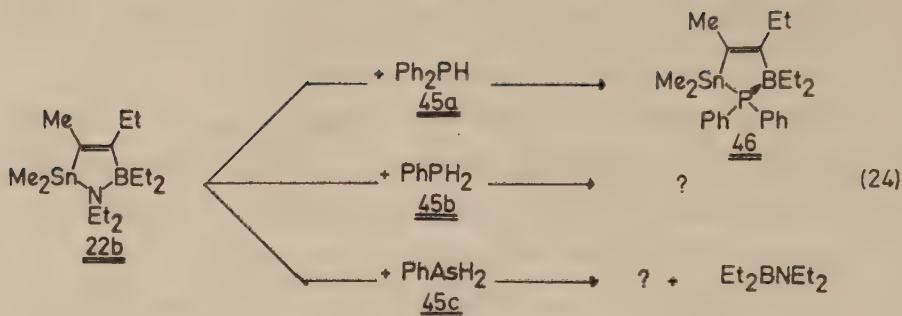
2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratolen 44. 22b wird in Hexan bei -78°C mit der stöchiometrischen Menge an primären Amin versetzt (Ammoniak und Methylamin werden im Überschuß auf die Hexanlösung kondensiert). Nach dem Auftauen wird noch 1h auf $60-70^{\circ}\text{C}$ erhitzt. 44a und 44b sind farblose Flüssigkeiten, die nach der Destillation im HV in $>80\%$ Ausbeute erhalten werden. (39) 51a ist ein farbloser Feststoff.

Wie 22b sind die Heterocyclen 44a und 44b geeignete Ausgangsverbindungen für Umsetzungen mit anderen H-aciden Verbindungen. (39) Aus 51a und 51b ist durch Ethanabspaltung die Darstellung der 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole 52 (siehe 3.4) möglich.

3.3.2 mit Phosphanen und Arsanen

Die Reaktionen von 22b mit den Phosphanen HPPH_2 (45a), H_2PPh (45b) und dem Arsan H_2AsPh (45c) erweisen sich als sehr problematisch.

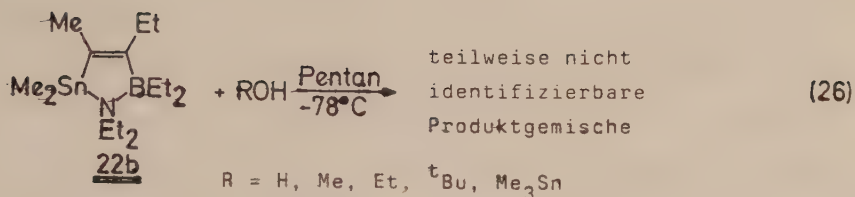
Bei analogen Versuchsbedingungen (bei -78°C zu 22b in Toluol die entsprechende Menge an 45 rasch zugeben) erhält man nur für 45a ein definiertes Produkt. Mit 45b isoliert man ein unübersichtliches Produktgemisch, dessen einzelne Komponenten weder aufgetrennt noch identifiziert werden konnten. Verfolgt man die Reaktion von 45c mit 22b mittels der ^{11}B -NMR-Spektroskopie, findet man nach 17h bei 70°C ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 46.2$, das auf die Abspaltung von Et_2BNEt_2 hinweist. Nach längerem Erhitzen wächst dieses Signal. Die dabei entstandene Zinnspezies kann jedoch nicht identifiziert werden.



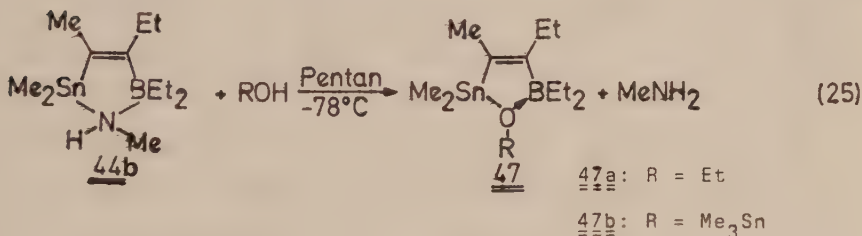
Die Umsetzung von 22b mit 45a führt in glatter Reaktion zu dem 2,5-Dihydro-1,2,5-phosphoniastannaboratol 46 (zur Vervollständigung der Reaktion ist, nach Erreichen von Raumtemperatur noch 17h Erhitzen auf 55°C notwendig). 46 ist ein farbloser Feststoff, der aus einer Lösung in CH₂Cl₂ mit Pentan ausgefällt werden kann.

3.3.3 mit Wasser und Alkoholen

Die Substitution des Stickstoffatoms durch Abspaltung von Amin und Einführung von Sauerstoff als neues Heteroatom zu Verbindungen des Typs 47 erweist sich als unerwartet schwierig. So führten die Reaktionen von 22b mit H_2O (als gesättigte Lösung in Et_2O oder in Form von Kristallwasser), $MeOH$, $EtOH$, $tBuOH$ und Me_3SnOH zu schwer trennbaren, teilweise nicht identifizierbaren Produktgemischen.

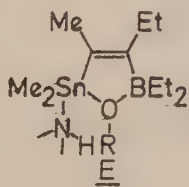


Die Synthese von sauberem 47 ($\text{R} = \text{Et}, \text{SnMe}_3$) ist, ausgehend von 44b durch Umsetzung mit ROH ($\text{R} = \text{Et}, \text{SnMe}_3$) in Pentan bei -78°C nach Gl.25 möglich.



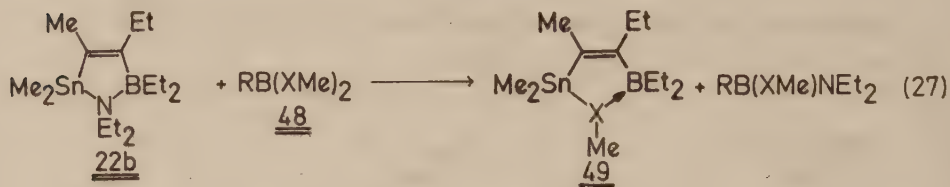
47a und 47b sind ölige Flüssigkeiten, die bei der Reaktion zu >90% entstehen. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

Die Schwierigkeiten, die bei der Darstellung von 47 auftreten, sind vermutlich auf Zwischenstufen E zurückzuführen, in denen sowohl der Sauerstoff wie auch der Stickstoff am Zinnatom gebunden sind. Dadurch können Konkurrenzreaktionen auftreten, die schließlich zu Produktgemischen führen.



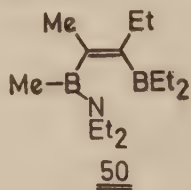
3.3.4 Austauschreaktionen mit Boranen RB(XMe)_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$)

Unter dem Ziel, die zu 47 analogen Schwefel- und Selen-derivate herzustellen, wurden Austauschreaktionen der entsprechenden Borverbindungen mit 22b nach Gl.27 durchgeführt.



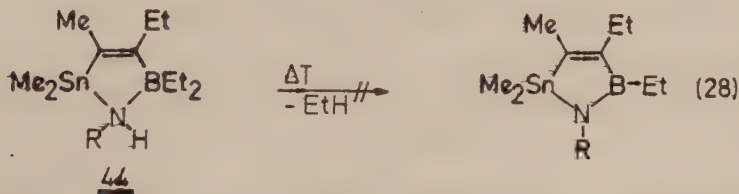
Eine Lösung von 22b in Hexan wird dazu mit der stöchiometrischen Menge an 48 bei Raumtemperatur versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion muß bei $\text{X} = \text{S}$ anschließend noch 17h auf 70°C erhitzt werden. Nach Entfernen aller, bis 100°C flüchtigen Komponenten im ÖV fällt ein roter, öliges Rückstand an, der zu 90% aus 49a ($\text{X} = \text{S}$) besteht.

Nicht so übersichtlich verläuft die Reaktion mit 48 ($\text{X} = \text{Se}$). Hier kommt es zu einer Konkurrenzreaktion und man findet außer dem gewünschten Produkt 49b ($\text{X} = \text{Se}$) noch zwei Nebenprodukte ($\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SeMe})_2$ und 50).



3.4 Darstellung der 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole

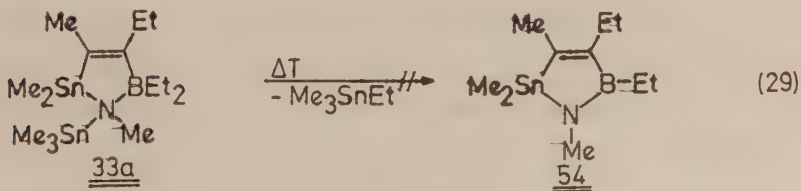
Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Synthese der 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole. Am einfachsten sollte dies aus den 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratolen 44 durch Abspaltung von Ethan möglich sein.



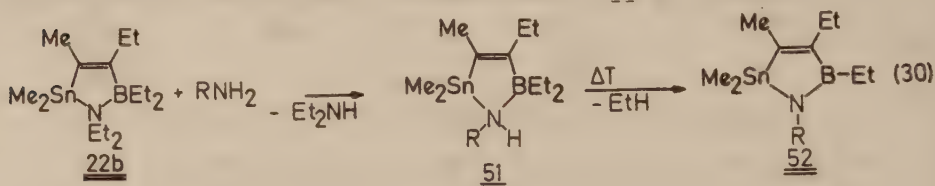
Überraschenderweise zeichnen sich die N-Alkyl-Derivate von 44 durch eine sehr hohe thermische Stabilität aus. So läßt sich z.B. 44e (R = ^tBu) 3d in Toluol auf 115°C erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. Ebenso sind die Verbindungen 44a und 44b im Hochvakuum bis 150°C unzersetzt destillierbar.

Um die N-H Bindung in 44b etwas zu "lockern" und damit den Ethan-Austritt zu erleichtern, wurde zu einer Lösung von 44b in Toluol eine katalytische Menge an Pyridin zugesetzt und diese Mischung 3d auf 85°C erhitzt. Aber auch dieser Versuch verlief ohne Erfolg.

Nicht nur die Ethanabspaltung aus 44 erweist sich als außerordentlich schwierig. Erfolglos verlief auch der Versuch der Abspaltung von Me₃SnEt aus 33a.



Erhitzt man jedoch die N-Aryl-Verbindung 51a (R = -C₆H₄-o-CF₃) 24h auf 125°C in Toluol, findet man nur noch 52a. Im Gegensatz zu den Alkylderivaten von 44 scheint die Verdrängung* von Ethan aus den Arylderivaten prinzipiell möglich zu sein. Aus diesem Grund wurde die Umaminierung von 22b mit weiteren Anilin-Derivaten durchgeführt. Dabei wurden die Verbindungen 51 nicht isoliert, sondern nach ca. 5d bei 125°C in Toluol die Reaktionsgemische auf 52 untersucht.

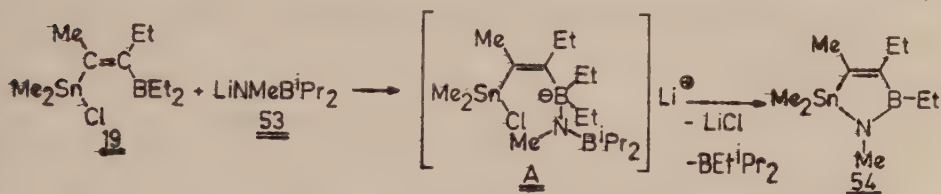


	R	Reaktionsbedingungen	Reaktionsdauer
<u>52a</u>	-C ₆ H ₄ -o-CF ₃	Toluol; 125°C	24h
		Hexan; 65°C	3d
<u>52b</u>	-C ₆ H ₅	Toluol; 125°C	5d
<u>52c</u>	-C ₆ H ₄ -m-CF ₃	Toluol; 125°C	2d
<u>52d</u>	-C ₆ H ₄ -o-F	Toluol; 125°C	5d
<u>52e</u>	-C ₆ H ₃ -o,o'-F ₂	Toluol; 125°C	5d
<u>52f</u>	-C ₆ H ₄ -o- ¹ C ₃ H ₇	Toluol; 125°C	6d

Wie die angegebenen Reaktionsbedingungen und -zeiten zeigen, verläuft die Ethan-Abspaltung nur unter sehr drastischen Bedingungen. Deswegen ist es auch nicht verwunderlich, daß neben der Bildung von 52 auch Zersetzung beobachtet wird.

Eine wesentlich elegantere Methode bietet die Umsetzung von 19 mit dem Lithiumborylamid 53 (Gl.31).

(31)



Die Reaktion wird bei -78°C in Toluol durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird sofort ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen, das nur noch Signale für 54 und abgespaltenes EtB^iPr_2 zeigt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Abfiltrieren von LiCl , Abziehen aller flüchtigen Komponenten) bleibt sauberes 54 als farblose, ölige Flüssigkeit zurück.

Wege zu den 1,2-Dihydro-1,2,5-azaelementborolen bzw. zu den 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniaelementboratolen (Element = Silicium, Zinn) (Schema 7)

Da die entsprechenden Silicium- und Zinn-Verbindungen nicht auf dem selben Wege erhältlich sind, sollen die beiden Reaktionsverläufe kurz skizziert werden.

i) für die Silicium-Verbindungen

Aus dem Natrium-triethyl-1-propinyl-borat I ist das (E)-2-Trimethylsilyl-3-diethylboryl-2-penten II leicht zugänglich. ⁽¹²⁵⁾ Diese Reaktion verläuft zwar stereoselektiv zu der cis-Verbindung (62 % Ausbeute), in einer Nebenreaktion entstehen außerdem das 1-Propinyl-trimethyl-silan (25 %) und Triethylboran.

Bei Umsetzung von II mit NaNH_2 wird durch Aminolyse eines Methylrestes der Trimethylsilylgruppe bei 0-25°C ein Äquivalent Methan abgespalten (III: 90-94% Ausbeute). Oberhalb von 100°C wandelt sich III unter Freisetzung von Ethan in IV um (IV: 100% Ausbeute). IV reagiert mit Elektrophilen R-Hal zu den 1,2-Dihydro-1,2,5-azasilaborolen V ab (V: 80-90% Ausbeute). ⁽²⁰⁾

Bei der Umsetzung von III mit Ammoniumsalzen entstehen die 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniasilaboratole VI. Die Einführung von Alkylgruppen am Stickstoff gelingt dabei jedoch nicht selektiv, sondern es werden auch die entsprechenden R_2N - und H_2N -Verbindungen erhalten. ⁽⁵¹⁾

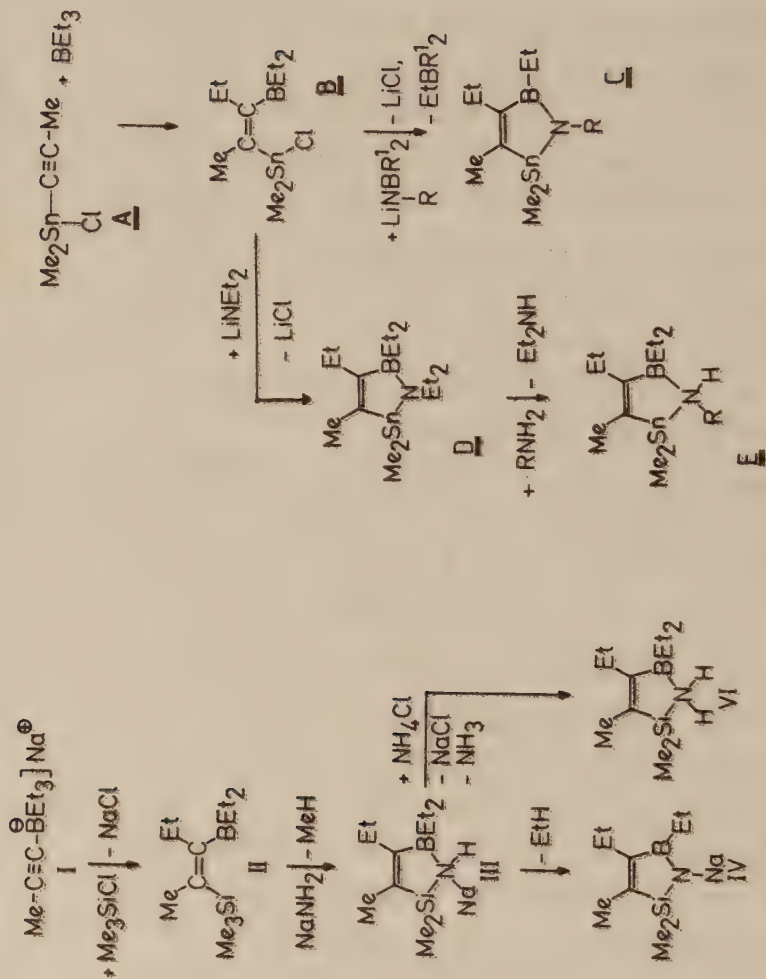
ii) für die Zinn-Verbindungen

Wie bereits erwähnt, ist die Synthese der, zu V und VI analogen Zinn-Verbindungen auf diese Weise nicht möglich. Aus dem Natrium-triethyl-1-propinyl-borat I wird, durch Umsetzung mit Me_3SnCl das (E)-2-Trimethylstannyl-3-diethylboryl-2-penten (stereoselektiv (E)-Isomeres) zwar erhalten. Der nachfolgende Reaktionsschritt - Bildung des Natrium-amino(triorgano)borates und Ringschluß unter Abspaltung von Methan - verläuft dann jedoch nicht so einheitlich wie im Fall der Silicium-Verbindungen.

Trotzdem sind auch die 1,2-Dihydro-1,2,5-azastannaborole C auf relativ einfachem Weg zugänglich.

Die Komproportionierung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-Me})_2$ und Me_2SnCl_2 zu A und nachfolgende Organoborierung mit BEt_3 führt, wie in 2.2.2 beschrieben quantitativ zu B. Bei der Umsetzung mit dem Lithiumborylamid wird, unter Freisetzung des Trialkylbörans Et_2BR das Azastannaborol C erhalten. Diese Reaktion läuft unter sehr milden Bedingungen quantitativ ab. Präparative Schwierigkeiten tauchen hier nur bei der Darstellung von metallierten Borylamiden auf. (113, 114)

Die Verbindung B eignet sich aber auch zur Darstellung der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole D und E. Wie in 3.2.4 und 3.3.1 beschrieben, liefert die Umsetzung von B mit LiNEt_2 bei geeigneten Reaktionsbedingungen D. Daraus läßt sich E durch Umaminierung mit primären Aminen sehr leicht und sauber herstellen.



Scheme 7

4 CHARAKTERISIERUNG DER PRODUKTE

4.1 Anwendung der Multikern-NMR-Spektroskopie

4.1.1 Allgemeines

Die Kernresonanzspektroskopie war das wichtigste Hilfsmittel zur Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte und für den Nachweis von Reaktionswegen. In verhältnismäßig kurzer Zeit erhält man viele verschiedene NMR-Parameter, wie z.B. chemische Verschiebung ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{119}\text{Sn}$), Kopplungskonstanten ($^n\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$, $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$) und die Linienbreiten. Dadurch ist nicht nur eine schnelle Identifizierung von Substanzen, sondern, durch eine Fülle an Vergleichsmaterial, auch eine Aussage über die Bindungsverhältnisse in Lösung möglich. Die Messung temperaturabhängiger NMR-Spektren bringt zudem Informationen über das dynamische Verhalten der so untersuchten Verbindungen.

Von großem Vorteil ist dabei, daß alle Verbindungen in herkömmlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind und sämtliche, in den Molekülen vorhandenen Atome wenigstens ein Isotop mit dem Kernspin $I \neq 0$ haben.

^{11}B -NMR-Spektroskopie

Zur schnellen Reaktionskontrolle wurden in den meisten Fällen vor dem üblichen Aufarbeiten ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen. Dies ist nur möglich, da "Heterokern-Messungen", anders als bei ^1H und ^{13}C auch in nichtdeuterierten Lösungs-

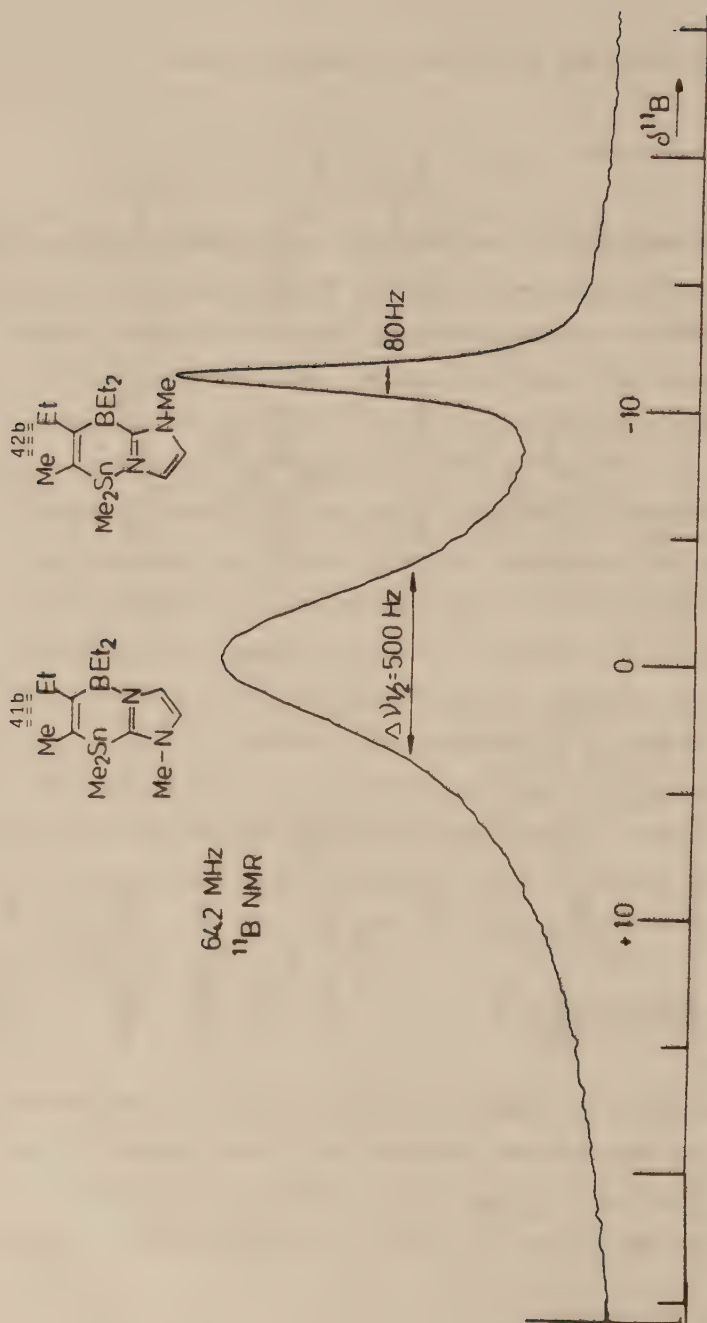


Abbildung 4: ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung 19 + 40b. Signifikant sind die unterschiedlichen Linienbreiten der ^{11}B -Resonanzsignale, die deutlich die Abhängigkeit von der elektronischen Symmetrie am Boratom in der $\text{KZB} = 4$ zeigen.

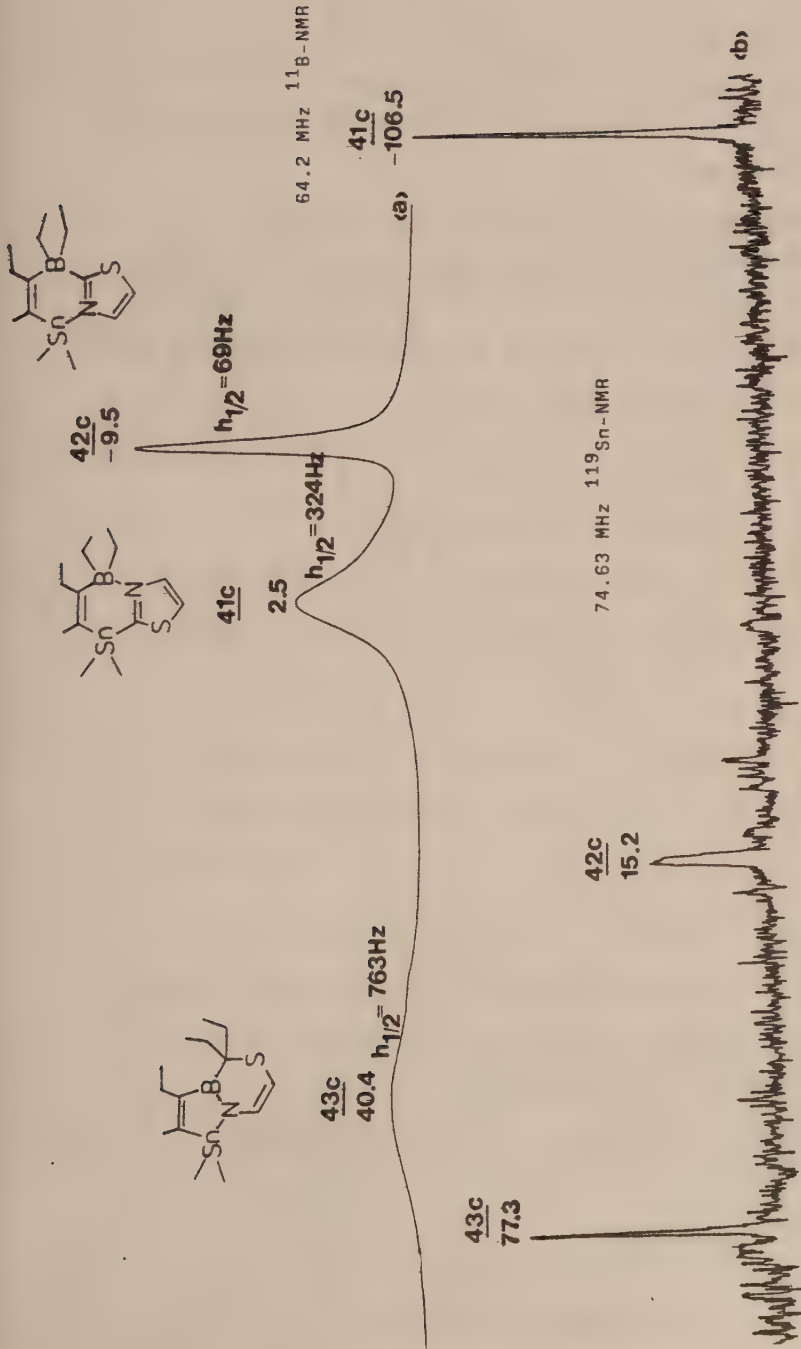


Abbildung 5: ^{119}Sn - (a) und ^{119}Sn -NMR-Spektrum (b) der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von 19 mit 2-Lithiumthiazol. Anhand des typischen Bereichs der chemischen Verschiebung und der Linienbreiten ist eine gute Unterscheidung zwischen den 3 möglichen Produkten 41c, 42c und 43c gewährleistet.

mitteln ohne Probleme vorgenommen werden können.

Abbildung 4 zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum, das von der Reaktionsmischung $\underline{19} + \underline{40b}$ unmittelbar nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten wurde.

In Abbildung 5a ist ein ^{11}B -NMR-Spektrum zu sehen, daß von einer ähnlichen Reaktionslösung ($\underline{19} + \underline{40c}$) nach 3 Wochen Stehen bei Raumtemperatur gemessen wurde. Hier werden auch die wesentlichen Kriterien zur Zuordnung der Resonanzsignale zum entsprechenden Verbindungstyp deutlich:

- i) der charakteristische Bereich der ^{11}B -chemischen Verschiebung; und
- ii) die gefundenen Halbhöhenbreiten.

Ein Vergleich von Literaturdaten (55, 56) ergibt i.allg. eine bessere Abschirmung für ^{11}B -Atome mit der Koordinationszahl 4. Durch die inverse Abhängigkeit der Halbhöhenbreite von der Relaxationszeit T_Q ($h_{1/2} = (T_{Q(^{11}\text{B})})^{-1}$) muß dem breitesten Resonanzsignal das Boratom mit der effizientesten Quadrupolrelaxation (kürzestem $T_{Q(^{11}\text{B})}$) zugeordnet werden. Da T_Q vom Kern-Quadrupolmoment (und damit von der Symmetrie der Ladungsverteilung) abhängt, ergibt sich:

$T_{Q(^{11}\text{B})}$ für ^{11}B mit $KZ = 4 > T_{Q(^{11}\text{B})}$ für ^{11}B mit der $KZ = 3$.

Auf ähnliche Weise gelingt auch die Unterscheidung zwischen $\delta^{11}\text{B}_{\underline{42c}}$ und $\delta^{11}\text{B}_{\underline{41c}}$ (in $\underline{42c}$ ist die Symmetrie (BC_4) höher als in $\underline{41c}$ (BC_3N) (vgl. Abbildung 5a), d.h.

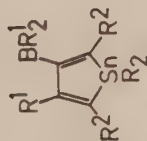
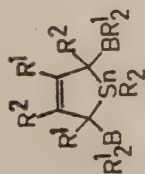
$T_{Q(^{11}\text{B}(\underline{42c}))} > T_{Q(^{11}\text{B}(\underline{41c}))}$, bzw. $h_{1/2} (^{11}\text{B}(\underline{42c})) < h_{1/2} (^{11}\text{B}(\underline{41c}))$.

^{119}Sn -NMR-Spektroskopie

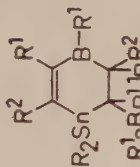
Ist infolge von Signalüberlappungen breiter ^{11}B -Resonanz-

Abbildung 6: 74,6 MHz ^{119}Sn -NMR-Spektren der Reaktionslösung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2$ und BF_3 (Stöchiometrie 2:1) $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^1 = \text{Et}$
b) nach 72h Erwärmen auf 60°C

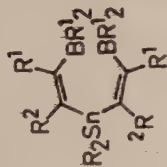
+75.8



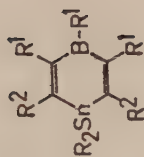
+14.6



-50.1



-96.8



-132.0

(b)

(a) ^{119}Sn -NMR-Spektrum nach Erwärmen des Gemisches auf Raumtemperatur

(a)



-1034

Abbildung 7:

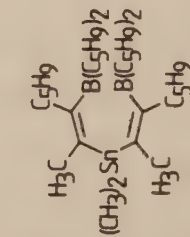
^{119}Sn -NMR-Spektrum (74.63 MHz)

der Reaktionsmischung aus

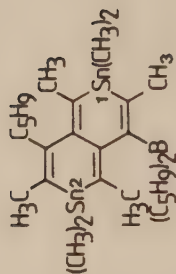
der Umsetzung von

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-Me})_2$ mit $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_9)_3$

-95.5



2



-114.7

1

$5J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) 53.7 \text{ Hz}$

-119.7

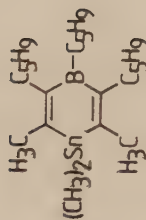
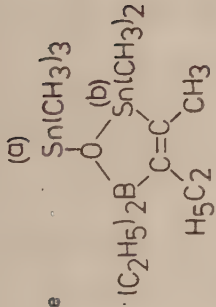
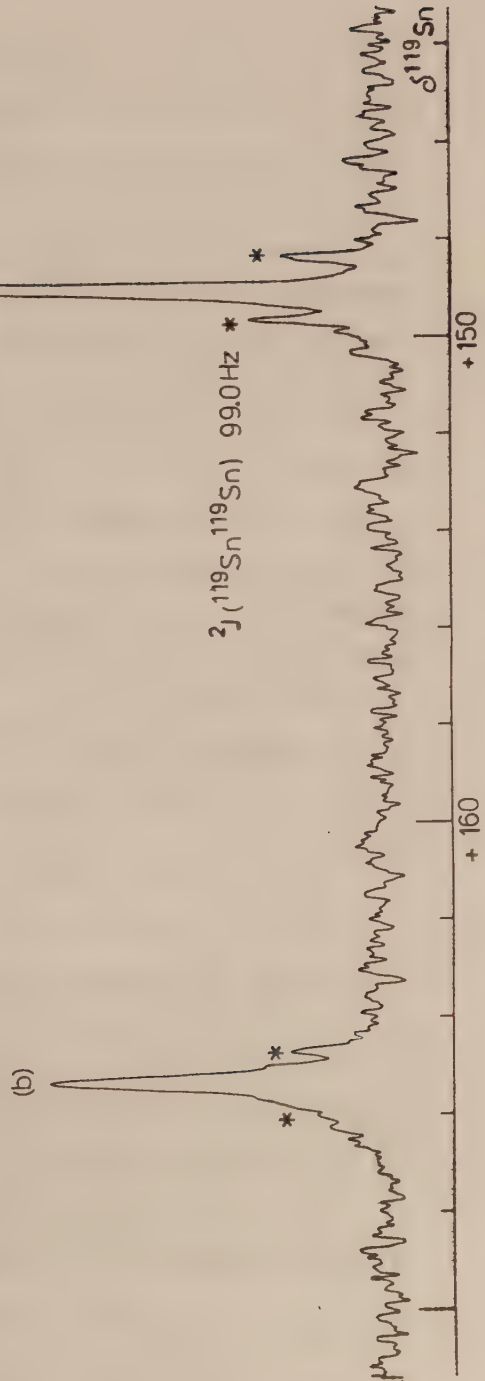


Abbildung 8: ^{119}Sn -NMR-Spektrum von 47b.

Das Resonanzsignal für ^{119}Sn (b) ist infolge partiell relaxierter Kopplung $^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$ verbreitert. Die Satellitensignale zeigen eine Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ an, sind aber nur am Resonanzsignal von ^{119}Sn (a) eindeutig zu erkennen.



74.63 MHz ^{119}Sn -NMR



signale oder geringer Signifikanz der ^{11}B -chemischen Verschiebungen keine eindeutige Produktzuordnung möglich, kann auch die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie zur Beobachtung von Reaktionswegen und zur Produktkontrolle herangezogen werden.

Diese Methode ist durch den großen Bereich der ^{119}Sn -chemischen Verschiebung und der Empfindlichkeit des ^{119}Sn -Kerns auf geringe elektronische und strukturelle Änderungen ebenfalls sehr geeignet (vgl. Abbildungen 6 und 7).*

Wichtige Informationen stecken auch in den Kopplungskonstanten $^n\text{J}(^{119}\text{SnX})$ ($\text{X} = \text{z.B. } ^{13}\text{C}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}$), die bei einem guten Signal/Rausch-Verhältnis und einer guten digitalen Auflösung aus den ^{119}Sn -NMR-Spektren leicht zu erhalten sind. Auch die Linienbreite $\nu_{1/2}$ ist eine sehr gute Sonde bezüglich der Einflüsse benachbarter Quadrupolkerne (vgl. Abbildung 5b).

In Abbildung 7 ist das ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Reaktionslösung $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-Me})_2 + \text{B}(\text{C}_5\text{H}_9)_3$ gezeigt. Die Zuordnung der Resonanzsignale gelingt anhand

- i) der chemischen Verschiebung;
- ii) der Linienbreiten; und
- iii) der ^{119}Sn -Satelliten-Signale.

Die Unterscheidung der ^{119}Sn -Resonanzen von $^{119}\text{Sn}_1$ und $^{119}\text{Sn}_2$ erfolgt über die unterschiedlichen Linienbreiten. Durch partiell relaxierte Kopplung $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})_{\text{trans}} (|{}^3\text{J}| \gg |{}^4\text{J}|)$ ist das Resonanzsignal für Sn-Atom 1 deutlich verbreitert.

Ein weiteres Beispiel zeigt das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von 47b in Abbildung 8. Aus den Satellitensignalen läßt sich eine

* Zur NOE-Unterdrückung (vgl. S.140) empfiehlt es sich, die ^{119}Sn -NMR-Spektren über <inverse gated decoupling> aufzunehmen.

verhältnismäßig kleine Kopplung $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$ # ablesen. Da $|^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})| > |^2J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})|$ (für das Ring-Zinnatom sind zwei Wege zur Kopplung mit ^{11}B möglich) muß das breitere ^{119}Sn -Resonanzsignal dem Ring-Zinnatom zugeschrieben werden.

Den Einfluß benachbarter Quadrupolkerne und der Quadrupolrelaxationszeit $T_Q(^{11}\text{B})$ auf die Linienbreite der ^{119}Sn -Resonanzsignale verdeutlicht das ^{119}Sn -NMR-Spektrum in Abbildung 5b.

^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektroskopie

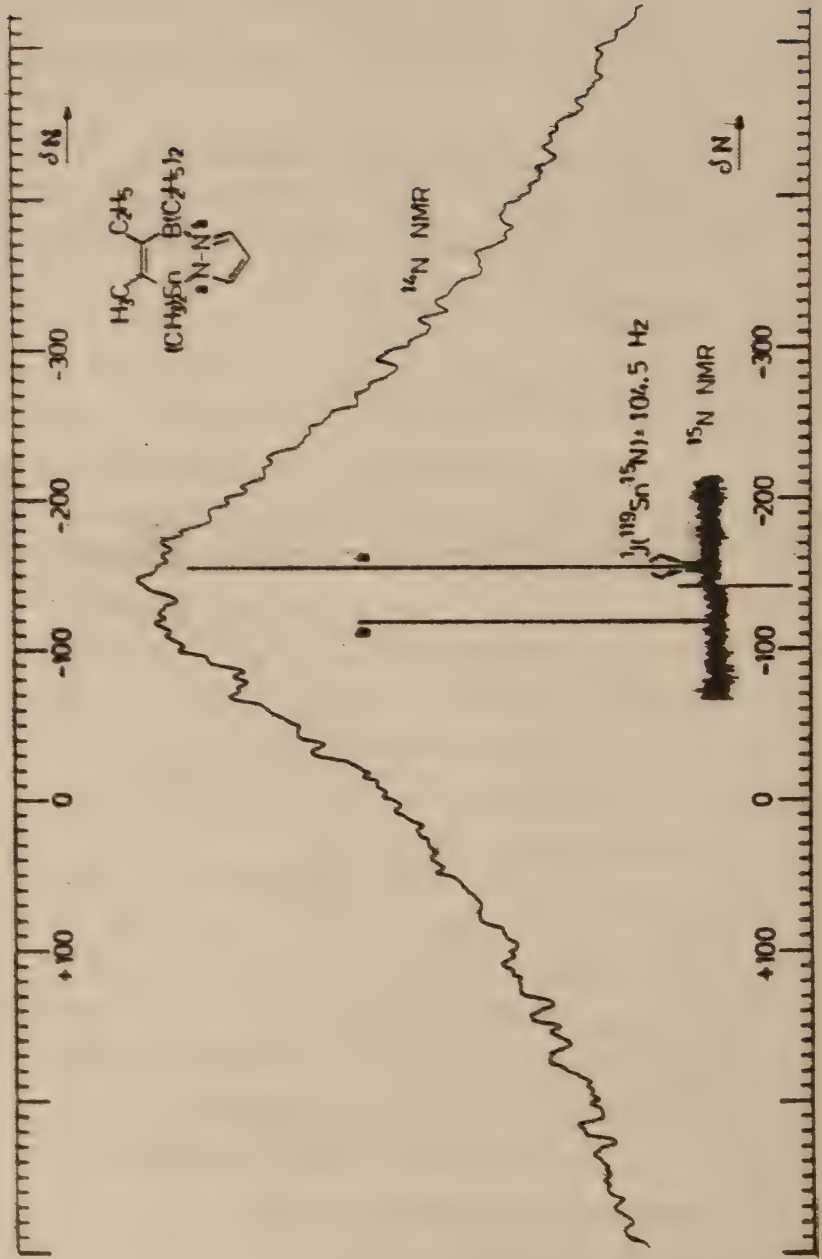
Für weitere Strukturinformationen erweist sich die Aufnahme von ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren als hilfreich. Experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich bei der Beobachtung der ^{14}N -Resonanzsignale. Geringe Abweichungen von der symmetrischen Ladungsverteilung zusammen mit dem Quadrupolmoment des Stickstoffs (^{14}N : $I = 1$) bedingen oftmals breite, sich überlagernde ^{14}N -Resonanzsignale, die eine exakte Ermittlung der ^{14}N -chemischen Verschiebung unmöglich machen (vgl. Abbildungen 9 und 10).

Durch die geringe natürliche Häufigkeit des ^{15}N -Isotops ($I = 1/2$) ist aber auch die Aufnahme von ^{15}N -NMR-Spektren erschwert. Pulssequenzen unter Ausnützung von ^{15}N - ^1H -Kopplungen (^1H -Polarisations Transfer, z.B. INEPT) verbessern diese Situation etwas, führen jedoch nicht in jedem Fall zum Erfolg (vgl. Abbildungen 9 und 10).

In der Reaktionsmischung aus 19 und 40c sind die ^{14}N -chemischen Verschiebungen hinreichend unterschiedlich, sodaß,

vgl Literatur (61) und (119)

Abbildung 9: ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektrum von 39a. ^{119}Sn -Satellitensignale am Fuß des Resonanzsignals (a) und die Linienverbreiterung des Resonanzsignals (b) (unvollständig relaxierte Kopplung $^1J(^{15}\text{N}^{119}\text{Sn})$) bestätigen die getroffene Zuordnung.



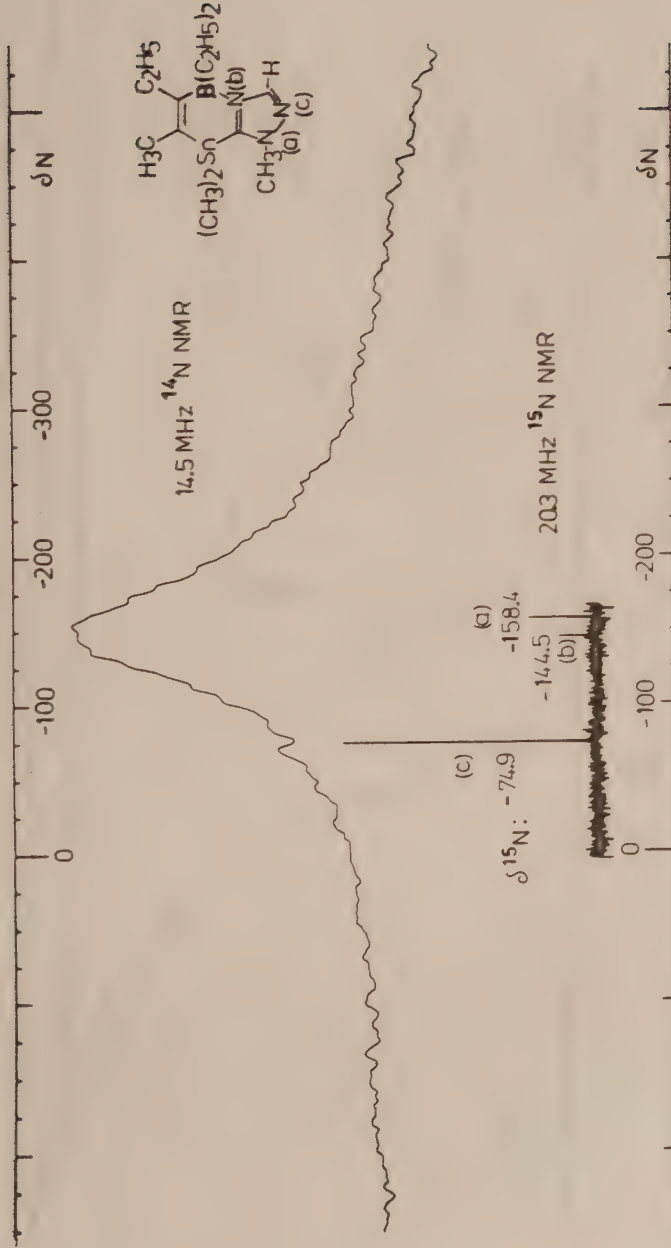


Abbildung 10: ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektrum von 41e. Im ^{15}N -NMR-Spektrum sind die unterschiedlichen Resonanzsignale der 3 ^{15}N -Kerne deutlich zu erkennen, während im ^{14}N -NMR-Spektrum nur ein breites Signal zu sehen ist.

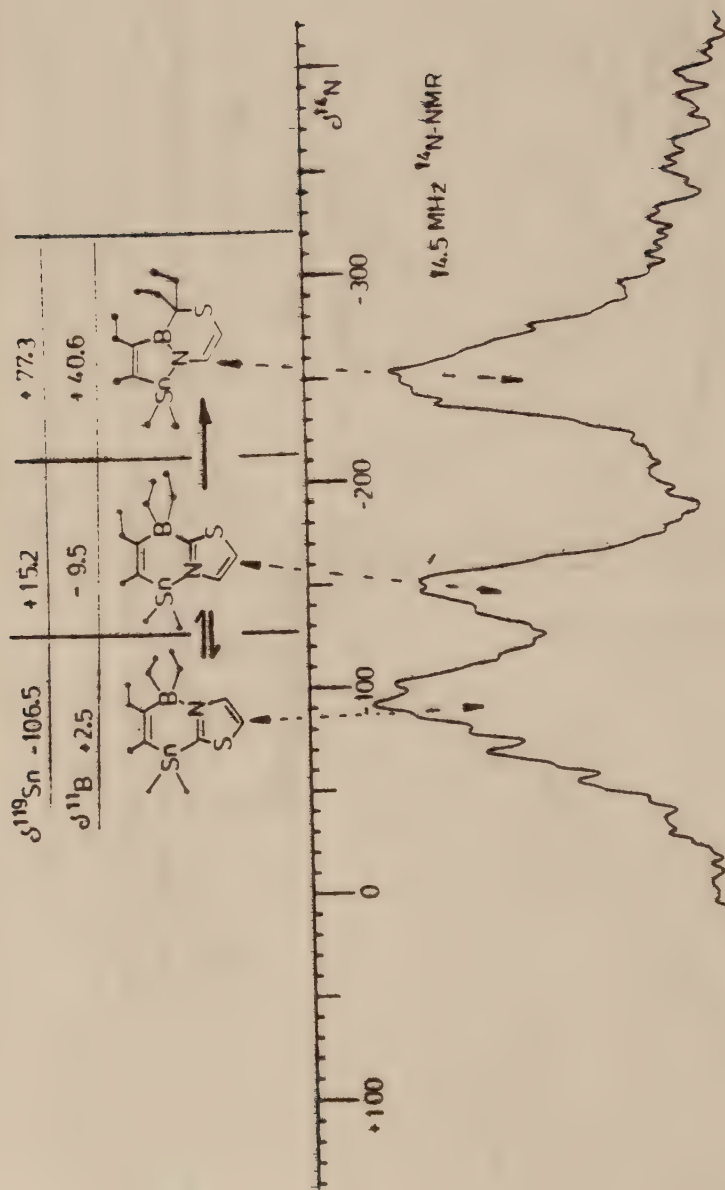
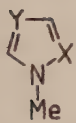


Abbildung 11: ^{14}N -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von 19 mit 2-Lithiumthiazol (40g). Der ^{14}N -Wert für 43g liegt mit -244 im typischen Bereich für Aminoborane. (55)
Die ^{14}N -Resonanzen für die Verbindungen 41g (-102.0) und 42g (-149.0) sind dagegen charakteristisch für Azol-Stickstoffatome.

trotz der großen Linienbreiten die Resonanzsignale getrennt beobachtet werden können (vgl. Abbildung 11).

Zur Zuordnung der ^{15}N -Resonanzsignale in Abbildung 10: In Azolen findet man den Stickstoff mit der Koordinationszahl 3 ("Pyrrol-Typ") merklich besser abgeschirmt als den Stickstoff mit der Koordinationszahl 2 ("Pyridin-Typ"). (52)

	$\delta^{15}\text{N}_{\text{N-Me}}$	$\delta^{15}\text{N}_\text{X}$	$\delta^{15}\text{N}_\text{Y}$	lit.
	X = CH, Y = CH	-232.0		52
	Y = N	-218.0	-	-135.0 52
	Y = N-BEt ₃	-215.2	-	-141.9 127
	X = N, Y = CH	-180.8	-76.5	- 52
	Y = N	-174.0	-85.0	-131.0 52
	Y = N-BEt ₃	-166.9	-76.6	-146.3 127
	Y = P	-154.1	-35.4	- 126

Anhand dieser Vergleichswerte ergibt sich die Zuordnung der Resonanzsignale bei -74.9 zu $^{15}\text{N}(\text{c})$ und -158.4 zu $^{15}\text{N}(\text{a})$. Durch die Adduktbildung am Stickstoffatom (b) wird die Resonanz für $^{15}\text{N}(\text{b})$ zu niedrigeren Frequenzen verschoben (durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaares zur N $\rightarrow$ B-Bindung können B_0 -induzierte elektronische $n \leftrightarrow \pi^*$ Übergänge nicht mehr zur Entschirmung von $^{15}\text{N}(\text{b})$ beitragen (127)). Die Größe von $\Delta\delta^{15}\text{N}(\text{b})$ steht dann in Beziehung zur Stärke der N $\rightarrow$ B Koordination. Durch den Abzug von π -Elektronendichte wird für die Stickstoffatome (a) und (c) eine Entschirmung und damit eine Verschiebung der ^{15}N -Resonanzsignale zu höheren Frequenzen beobachtet (vgl. Abbildung 10).

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Aufgrund der natürlichen Häufigkeit (1.1 %) des ^{13}C -Isotops und dessen vergleichsweise geringe Empfindlichkeit gegenüber dem NMR-Experiment, erfordert die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren einen höheren Zeitaufwand, vor allem, wenn es um die Auffindung von Satellitensignalen (z.B. ^{29}Si , ^{119}Sn) geht. Dies gilt auch für breite ^{13}C -Resonanzen als Folge partiell relaxierter Kopplung $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$.

Im Hinblick auf den großen bekannten Datensatz für $\delta^{13}\text{C}$ -Werte kommt der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine besondere Bedeutung bei der Aufklärung der Struktur des Kohlenstoffgerüsts zu. Mit Hilfe der chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$, den Kopplungskonstanten $^n\text{J}(^{13}\text{C}\text{X})$ ($\text{X} = ^1\text{H}, ^{11}\text{B}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{117}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn}$), den Linienbreiten und den relativen Signalintensitäten (bei Beachtung der korrekten Aufnahmebedingungen) sind alle wesentlichen Informationen zugänglich, die für eine zuverlässige Strukturzuordnung und in manchen Fällen auch für die Diskussion der Bindungsverhältnisse erforderlich sind.[#]

Breite Resonanzsignale infolge partiell relaxierter Kopplung $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ weisen auf eine direkte Nachbarschaft zwischen ^{13}C und ^{11}B hin. Aus den $^{117}/^{119}\text{Sn}$ -Satellitenpaaren lassen sich die Kopplungen $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ablesen, die neben der unmittelbaren Strukturinformation auch Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Lösung erlauben (vgl. Abbildungen 12, 13, 14 und 15).

[#] vgl. Lit. (60), (120 - 124).

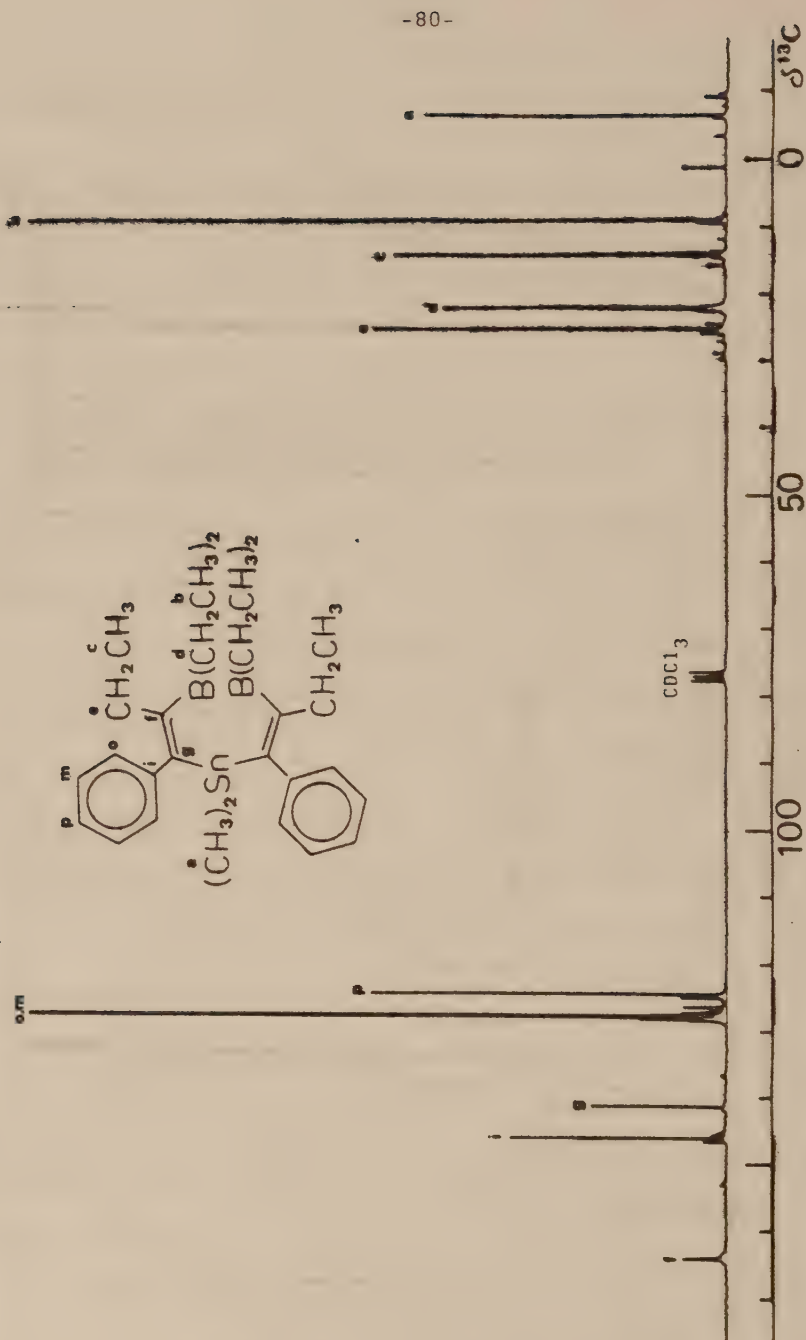


Abbildung 13: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (50.3 MHz) des 3-Stanna-1,4-pentadiens 13a in CDCl_3

Abbildung 14: 50.3 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von 26C in C_6D_6

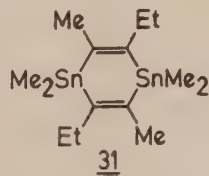
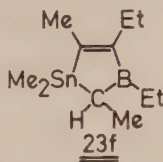
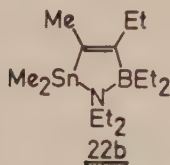


4.1.2 Beispiele für die Anwendung der NMR-Spektroskopie bei der Synthese des 1,4-Distanna-2,5-cyclohexadiens (31)

Stellvertretend für die zahlreichen NMR-Messungen und das Vorgehen bei der Auswertung sind im folgenden Beispiele für ^{11}B -, ^{119}Sn -, ^1H -, ^{13}C -NMR besprochen. Analoge Aussagen gelten natürlich auch für ^{14}N -, ^{15}N -, ^{29}Si -, ^{31}P - und ^{77}Se -NMR.

^{11}B -NMR

Bei der Umsetzung von 19 mit LiNEt_2 und LiCl-Eliminierung können grundsätzlich mehrere Produkte entstehen, nämlich 22b, 23f, 31 und $\text{Et}_2\text{B-NEt}_2$. Wenn die Reaktion zu 22b führt,



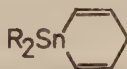
muß die Abschirmung des ^{11}B -Kerns der Koordinationszahl KZ_B = 4 entsprechen ($\delta^{11}\text{B}$ = +1.6 im typischen Bereich ⁽⁵⁶⁾). Würde Amin R_2NH eliminiert (beobachtet für $\text{R} = ^i\text{Pr}$) entsteht 23f, mit $\delta^{11}\text{B}$ = +75.2 (charakteristisch für KZ_B = 3, mit BC_3 -Umgebung). Nimmt die Reaktion einen völlig anderen Verlauf, zu 31 unter Abspaltung von $\text{Et}_2\text{B-NEt}_2$, ist im ^{11}B -NMR das eindeutige Signal bei +46 ppm zu finden, welches sich durch eine relativ geringe Linienbreite zuerkennen gibt (kleines Molekulargewicht, vgl. S.130). Diese ersten qualitativen Informationen sind bereits von sehr verdünnten Reaktionslösungen erhältlich.

^{119}Sn -NMR

Mit vertretbarem Zeitaufwand (ca. 10 min) lassen sich ^{119}Sn -NMR-Spektren von wenig eingeeengten Reaktionslösungen (ca. 0.3 molar) aufnehmen. Die $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte ergänzen die Information aus den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten, z.T. mit einer klaren Aussage über die Struktur:

In 22b ($\delta^{119}\text{Sn} = +124.1$) findet sich die ^{119}Sn -Resonanz im Bereich für $\text{C}_3\text{Sn-N}^+$. Bei 23f läßt sich der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Wert gut mit anderen Tetraorganylstannanen vergleichen. Besonders wichtig ist die Aussage des ^{119}Sn -NMR-Spektrums bei 31 (Abbildung 2, Seite 41):

- i) $\delta^{119}\text{Sn}$ weist eindeutig auf die Einheit



hin;

- ii) ^{117}Sn -Satelliten belegen eine Kopplung $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 1477 \text{ Hz}$ (vgl. Lit.(53): $^3\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 1620 \text{ Hz}$) und beweisen (Intensität der Satelliten), daß zwei Zinnatome im Molekül sind;

- iii) da nur eine ^{119}Sn -Resonanz gefunden wird (> 95 %), bestätigt dies die Anordnung der Methyl- und Ethylsubstituenten, eine Information, die aus dem ^{13}C -NMR nicht eindeutig folgt, jedoch in Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Spektrum ist.

^1H -NMR

Die ^1H -NMR-Spektren der isolierten Produkte bestätigen die ersten Hinweise aus ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Spektren, besonders

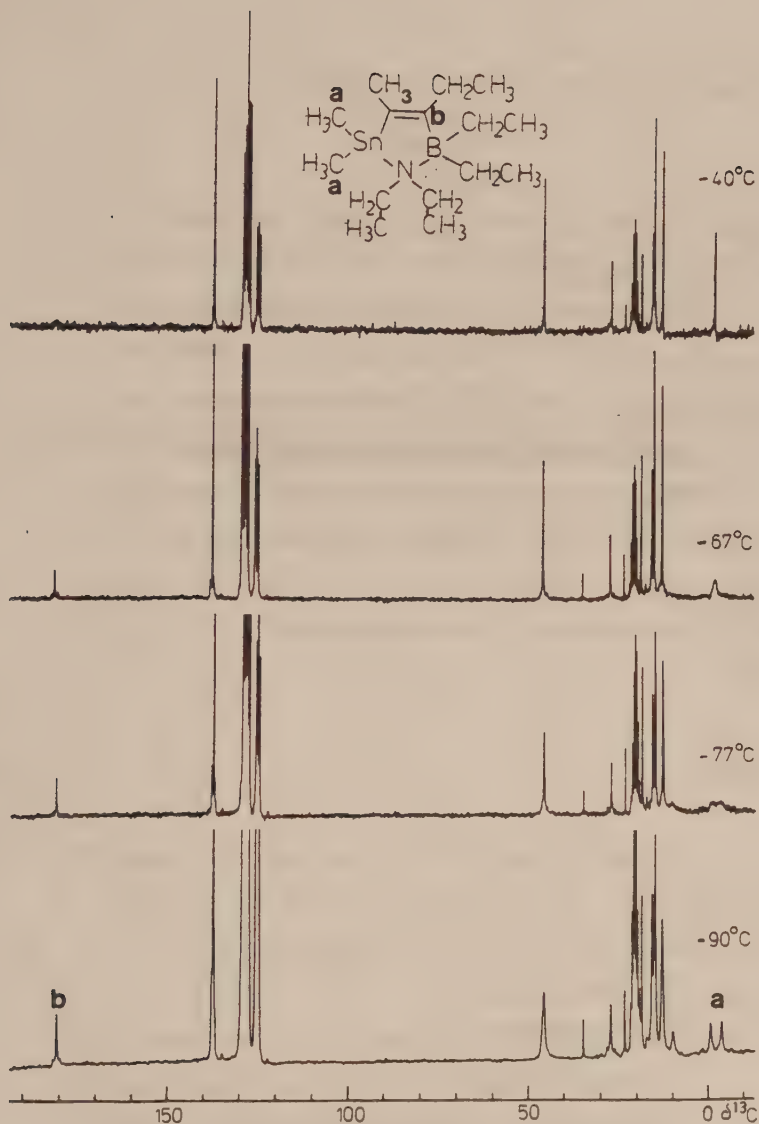
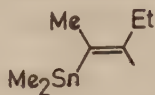


Abbildung 16: Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektren (50.3 MHz) von **22b** in d₈-Toluol. Besonders zu beachten sind i) die Koaleszenz der SnMe₂-Gruppen (a) bei -67°C und ii) die deutliche Aufschärfung des B-C= Resonanzsignals (b) bei tiefen Temperaturen.

im Hinblick auf den Erhalt der Einheit



in 22b, 23f und 31. Bei 22b sind DNMR-Messungen von (vgl. Abbildung 16 und S.145). Die Struktur von 23f den zwei ^1H -Resonanzen der SnMe_2 -Gruppe, dem komplexsystem AM_3 (mit $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten) der CHMe -Brück 31 ergeben sich zwei $^{117/119}\text{Sn}$ -Satellitensätze für d $=\text{C}-\text{CH}_3$ - und $=\text{C}-\text{CH}_2$ -Protonenresonanzen, nämlich jewe und $^4\text{J}(\text{SnH})$. Hier lassen DNMR-Messungen Rückschlüsse Ringkonformation zu. Die Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ für Ringinversion ist sehr klein im Vergleich zu analoge für 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene (z.B. 11 : ΔG kJ/M).

^{13}C -NMR

Endgültige Belege für die Strukturvorschläge 22 (Abbildung 16), 23f (Abbildung 17 zeigt als Beispiel ^{13}C -NMR-Spektrum von 23b), 31 (vgl. Abbildung 3, S.42) er man den ^{13}C -NMR-Spektren:

- i) borgebundene ^{13}C -Kerne sind an den verbreit Resonanzen leicht zu erkennen. Dies wird zu belegt durch die Aufschärfung dieser Reson entweder bei ^{11}B -Entkopplung (siehe Abbildu S.82) oder bei Messung bei tiefer Temperatu Abbildung 16);
- ii) zinngebundene ^{13}C -Kerne zeichnen sich durch Werte $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ anhand der Sn-Satelliten

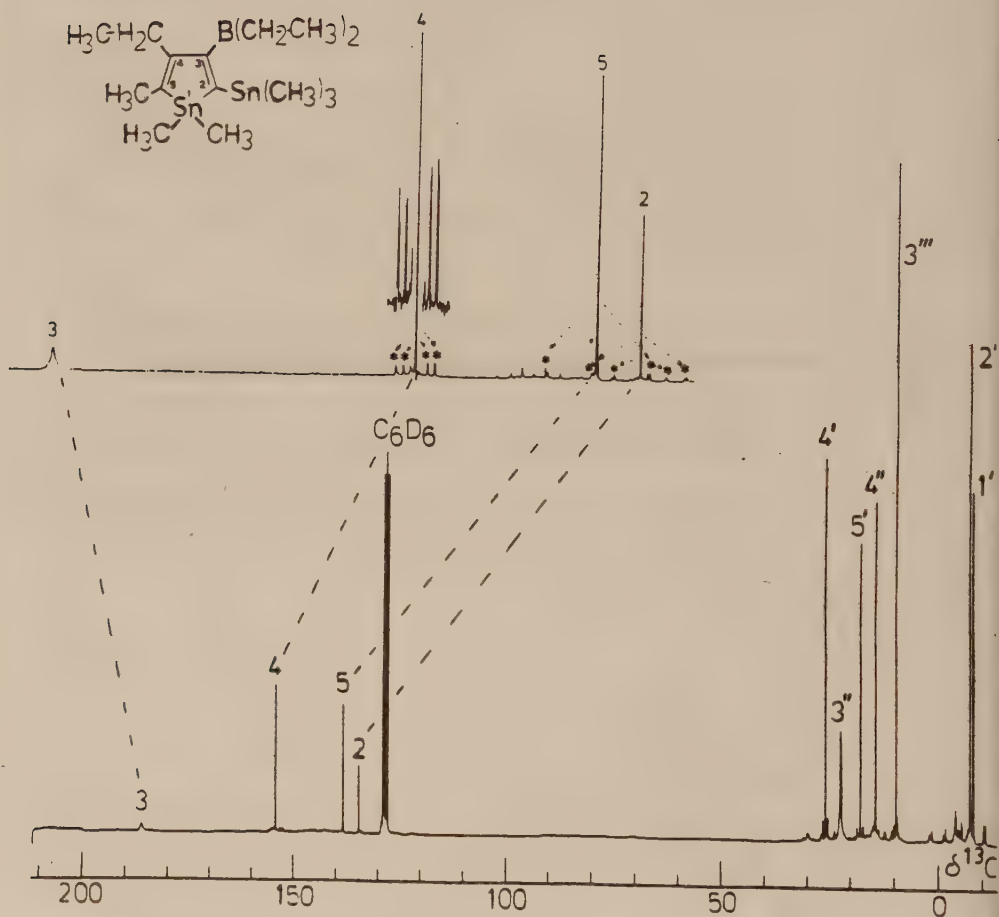


Abbildung 18: 50.3 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von 12t. Im Bereich der olefinischen Resonanzen ($^{13}\text{C}(2, 4, 5)$) sind je zwei Sätze an $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zu sehen, entsprechend der unterschiedlichen Kopplungen zu den verschiedenen $^{117/119}\text{Sn}$ -Kernen im Molekül. Zusammen mit dem breiten Resonanzsignal für $^{13}\text{C}(3)$ ergibt sich daraus die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen.

Eine Ausnahme besteht für die Verbindung 23, wo die geminale Substitution am Kohlenstoff durch zwei elektropositive Gruppen zu kleinen Werten $^1J(^{119}\text{Sn } ^{13}\text{C}(2))$ führt;

iii) charakteristische Werte für $^2J(^{119}\text{Sn } ^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ und $^3J(^{119}\text{Sn } ^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ sind weitere Strukturbelege (vgl. Abbildung 18 und 21);

iv) in dem komplexen Molekül 28 (vgl. Tabelle 21, S.121) fordert der Strukturvorschlag 26 verschiedene ^{13}C -Resonanzen, die auch gefunden werden. Zusammen mit den übrigen Informationen (^1H , ^{11}B , ^{119}Sn NMR und den Kopplungskonstanten) wird der Vorschlag entscheidend gestützt.

4.2 NMR-spektroskopische Daten

Diese Gliederung folgt nicht aus den Reaktionswegen, auf denen die Verbindungen erhalten wurden, sondern faßt vergleichbare Verbindungstypen zusammen.

1) Ausgangsverbindungen

Tabelle 1 ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten einiger Mono- und Bis(alkinyl)stannane

Tabelle 2 ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten einiger Stannylamine

Tabelle 3 ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der verwendeten Organylborane

Tabelle 4 ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten von $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)\text{X}$

2) Organoborierungsprodukte

Tabelle 5, 6, 7 ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungstypen $\underline{11}$, $\underline{12}$, $\underline{13}$, $\underline{14}$ und $\underline{17}$

3) (E)-2-Stannyl-3-boryl-2-pentene

Tabelle 8, 9, 10 NMR-Daten von $\text{X}(\text{Me})_2\text{Sn}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Et})-\text{B}(\text{Et})_2$

Tabelle 11 NMR-Daten von $\text{Et}(\text{Me})_2\text{Sn}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Et})-\text{B}(\text{Et})\text{X}$ ($\underline{37}$)

4) 1,2-Dihydro-1,3-stannaborole $\underline{23}$ Tabelle 12

5)

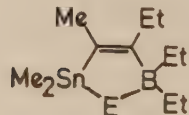


Tabelle 13 $\delta^{11}\text{B}$ -, $\delta^{119}\text{Sn}$ - und δE -Werte

Tabelle 14 ^{13}C -NMR-Daten

Tabelle 15 ^1H -NMR-Daten

6) in 3.2.6 erhaltene Heterocylen 41, 42 und 43

Tabelle 16 $\delta^{11}\text{B-}$, $\delta^{119}\text{Sn-}$, $\delta^{14}\text{N-}$ und $\delta^{15}\text{N-}$ Werte von 41 und 42

Tabelle 17,18 $^{13}\text{C-}$ und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 41 und 42

Tabelle 19,20 NMR-Daten von 43

Tabelle 21 NMR-Daten von 28

7) 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole

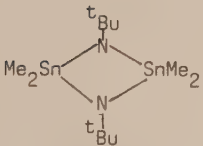
Tabelle 22 $^1\text{H-}$, $^{11}\text{B-}$ und $^{119}\text{Sn-NMR}$ -Daten

Tabelle 23 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten

TABELLE 1: ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten einiger Mono- und Bis(alkinyl)stannane
 α β
 $\text{R}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2$ (I) und $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$ (II)

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}_\alpha$	$\delta^{13}\text{C}_\beta$	$\delta^{13}\text{C}_\text{R}$	$\delta^{13}\text{C}_\text{R}^2$	LM	$\delta^{119}\text{Sn}$
I 1 $\text{R}=\text{R}^2=\text{Me}$ (a)	81.3 (476.5)	105.9 (100.4)	-8.05 (405.6)	4.9 (10.8)	CDCl_3	-73.2
$\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{SnMe}_3$ (a)	115.4 (388.5)	115.4 (43.0)	-7.7 (399.0)	-7.7 (399.0)	CDCl_3	-78.0
II 10 $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (a)	85.4 (585.0)	98.0 (122.0)	-6.5 (502.7)	-	CDCl_3	-153.8
$\text{R}=\text{R}^2=\text{Me}$ (a)	79.0 (633.0)	106.8 (134.0)	-6.5 (498.0)	4.8 (11.8)	CDCl_3	-156.0
$\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$	90.1 (602.0)	109.3 (126.2)	-6.2 (497.0)	122.9 131.9 128.1 128.3 (15.3) (7.6) - -	CDCl_3	-147.6
$\text{R}=\text{Bz}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ (b)	89.0 (558.0)	111.2 (110.0)	21.75 (440.0)	123.1 132.1 128.2 128.6 (15.0) (8.0)	CDCl_3	-175.3
$\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{H}$ (c)	83.6 (675.0)	99.2 (135.0)	134.1 136.2 129.0 130.1 (755.0) (50.5) (70.5) (13.5)	-	CDCl_3	-227.5
$\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}^2=\text{Me}$	73.2 (739.1)	108.8 (151.0)	136.6 136.1 128.7 129.7 (701.0) (47.0) (67.4) (14.0)	5.1 (13.5)	CDCl_3	-225.3
$\text{R}=\text{R}^2=\text{Ph}$	88.2 (707.7)	111.2 (142.6)	135.8 136.3 129.0 130.0 (748.3) (50.8) (69.3) (13.7)	123.0 132.3 128.3 128.8 (16.5) (7.5) - -	CDCl_3	-219.5

TABELLE 2: ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten einiger Stannylamine

Verbindung	n	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnMe}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{N-R}}$
$\text{Me}_n\text{Sn}(\text{NEt}_2)_{4-n}$	1	-26.2	-5.0 (593.5)	44.9 17.2 (13.7) (15.0)
	2	+41.8	-5.8 (470.1)	45.8 17.6 (11.4) (13.7)
	3	+57.5	-6.7 (378.8)	46.5 17.5 (7.0) (13.2)
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{Me})\text{SnMe}_3^{\text{f)}$		+81.0	-5.4 (371.1)	39.2 (12.2)
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2^{\text{f)}$		+86.3	-1.1 (366.2; 6.5)	
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{tBu})\text{SnMe}_3^{\text{f)}$		+40.7	-0.3 (366.8)	57.3 37.1 (15.3) (23.8)
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3^{\text{f)}$		+30.8	+1.4 (382.0)	55.1 35.7 6.8 (7.0) (18.7) (6.9) [55.2] ^{b)}
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}(\text{GeMe}_3)\text{SnMe}_3^{\text{f)}$		+73.3	-1.3 (371.1) (6.9)	6.5 - (8.9)
 d, f)		+108.9	3.8 (372.3) (7.3)	53.6 37.4 (8.6) (25.7)
$(\text{Me}_2\text{SnNEt})_3^{\text{e, f)}$		+77.4	-3.4 (430.0)	42.3 25.6 (8.5) (11.0)

b) in $[\]$: $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$; d) $\delta^{15}\text{N}$: -306.9 ppm; $^1J(^{119}\text{Sn}^{15}\text{N}) = 10.5$ Hz;
 $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 130.8$ Hz; e) $\delta^{14}\text{N}$: -323 ($h_{1/2} = 10000$ Hz); $^2J(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) =$
81.6 Hz; f) Literatur der ^{119}Sn -NMR-Daten ⁽⁶¹⁾; Literatur der ^{13}C -NMR-
Daten ⁽¹⁸⁾.

TABELLE 3: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der verwendeten Organylborane a)

	$\delta \text{ } ^{11}\text{B}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$
Me_3B	86.6	14.8 b)
Et_3B	86.5	19.8 b) 8.5
$i\text{Pr}_3\text{B}$	86.0	20.5 b) 17.8
$s\text{Bu}_3\text{B}$	87.5	31.4 b) 20.2 20.4
$\text{EtB}(\text{SMe})_2$	67.9	14.5 b) 11.0; S-Me: 9.2
$\text{MeB}(\text{SeMe})_2$	73.3	10.5 b) Se-Me: 3.21 (58.5) c)

- a) Literatur der ^{11}B -NMR-Daten: (55); der ^{13}C -NMR-Daten: (60); b) breite Resonanzsignale infolge partiell relaxierter Kopplung $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$;
 c) in Klammern $^1\text{J}(^{77}\text{Se}^{13}\text{C})$.

Fußnoten zu Tabelle 1:

- a) Literatur (62);
 b) $\delta \text{ } ^1\text{H}$: $-\text{CH}_2\text{-Sn}$: 2.7 (81.3); $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$: 7.48 - 7.06
 c) Literatur (63)

TABELLE 4: ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Daten ($^1\text{J}(\text{C}-^{119}\text{Sn})$) der Verbindungen $\text{R}_2\text{Sn}-\overset{\alpha}{\underset{\beta}{\text{C}}}\equiv\text{C}-\text{R}^2$
X

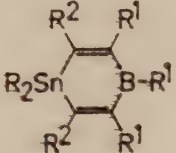
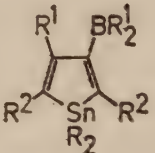
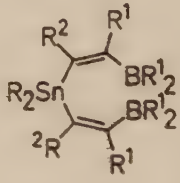
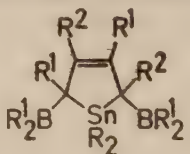
Verbindung	$\delta^{13}\text{C}_\alpha$	$\delta^{13}\text{C}_\beta$	$\delta^{13}\text{C}_\text{R}$	$\delta^{13}\text{C}_\text{R}^2$	$\delta^{13}\text{C}_\text{X}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	LM
<u>18</u> $\text{R}=\text{R}^2=\text{Me}$ X=Cl	81.4 (628.0)	108.9 (143.8)	-0.4 (496.3)	4.7 (12.8)	-	+22.1	CDCl_3
<u>20a</u> $\text{R}=\text{R}^2=\text{Me}$ X=NEt ₂	82.6 (560.3)	105.9 (120.2)	-5.6 (480.2)	4.6 (13.4)	46.8 17.3 (6.7) (16.2)	-38.7	C_6D_6
<u>20b</u> $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$ X=NEt ₂	94.3 (494.3)	109.7 (104.6)	-5.5 (480.7)	124.4 132.2 128.4 (13.1) (6.5) -	46.9 17.3 (4.4) (18.5)	-35.4	C_6D_6
$\text{R}=\text{R}^2=\text{Me}$ X=N(SiMe ₃) ₂	85.5 (586.3)	107.0 (127.6)	-0.1 (442.0)	4.6 (10.0)	5.4 (10.0) [56.4] ^{b)}	-54.5	C_6D_6
$\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{SiMe}_3$ X=Br a, b, c)	108.9 (500.3) [73.1]	120.1 (86.9) [10.2]	+0.2 (473.5)	-0.3 [56.4]	-	-29.9	CDCl_3
$\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$ X=S-SnMe ₂ C $\equiv$ C-H ^{a)}	89.5 (586.3)	107.0 (127.6)	-0.1 (492.0)			-14.4 d)	C_6D_6

a) Literatur (18); b) in Klammern [] $^1\text{J}(\text{Si}^{29}\text{C})$; c) $\delta^{29}\text{Si}$: -18.3, $^3\text{J}(\text{Si}^{119}\text{Sn}^{29}\text{Si}) = 10.8 \text{ Hz}$; d) $^2\text{J}(\text{Si}^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn}) = 226.0 \text{ Hz}$

TABELLE 5: ^{119}Sn -NMR-Daten der 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene 11,

1-Stanna-2,4-cyclopentadiene 12, 3-Stanna-1,4-cyclopentadiene 13

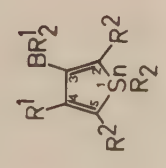
und 1-Stanna-3-cyclopentadiene 14

Nr.	Verbindung	R, R ² , R ¹	δ ^{119}Sn	LM
<u>11</u> <u>111</u> <u>11m</u> <u>11n</u>		R=Bz, R ² =Ph, R ¹ =Et R=R ² =Me, R ¹ =C ₅ H ₉ R=R ² =Me, R ¹ = ⁱ Bu	-165.7 -114.7 -135.5	C ₆ D ₆ C ₆ D ₆ CDCl ₃ $\delta(^{11}\text{B})=69.5$
<u>12</u> <u>12o</u> <u>12p</u> <u>12r</u> <u>12s</u> <u>12t</u>		R=Me, R ² =H, R ¹ =Me R=Me, R ² =Ph, R ¹ =Me R=Bz, R ² =Ph, R ¹ =Et R=R ² =Me, R ¹ = ⁱ Bu R=Me, R ² =Me, SnMe ₃ ^{a)} , R ¹ =Et	+21.05 +11.2 -18.4 +4.6 +57.1	CDCl ₃ CDCl ₃ CDCl ₃ CDCl ₃ C ₆ D ₆
<u>13</u> <u>13a</u> <u>13b</u> <u>13c</u> <u>13d</u> <u>13e</u>		R=Me, R ² =Ph, R ¹ =Et R=Me, R ² =Ph, R ¹ =Me R=Bz, R ² =Ph, R ¹ =Et R=R ² =Me, R ¹ =C ₅ H ₉ R=R ² =Me, R ¹ = ⁱ Bu	-96.8 -95.5 -123.2 -95.5 -88.3	CDCl ₃ $\delta(^{11}\text{B})=86.8$ CDCl ₃ CDCl ₃ CDCl ₃ CDCl ₃ $\delta(^{11}\text{B})=86.0$
<u>14</u> <u>14g</u>		R=Me, R ² =Ph, R ¹ =Me	+77.8	CDCl ₃

a) δ $^{119}\text{SnMe}_3\text{Sn} = -38.4$; $^2J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 935$ Hz.

TABELLE 6: ^{13}C -NMR-Daten ($^n\text{J}(^{119}, ^{13}\text{C})$) der 1-Stanna-4-bora-2,5-cyclohexadiene 11, 1-Stanna-2,4-cyclopentadiene 12, und 3-Stanna-1,4-pentadiene 13

Nr.	$ \begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \text{Sn} \quad \text{B-R}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^1 \end{array} $	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$		$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{R}}$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{R}}^2$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{R}}^1$
		$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_2$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_3$			
<u>11</u>		151.6 (396.7)	166.3 ^{b)} -	21.0 (258.8) 123.5 - 128.4 ^{c)} 140.5 - 141.9	123.5 - 128.4 ^{c)} 140.5 - 141.9 -	25.4 15.6 (55.6) -
<u>11a</u>	R=R ² =Ph, R ¹ =Et					16.4 ^{b)} 9.3
<u>11b</u>	R=R ² =Me, R ¹ =Op	136.8 (467.9)	168.7 ^{b)} (40.7)	-10.1 (309.2)	21.0 (54.3)	43.1 31.4 25.9 (69.2) 33.4 27.2
<u>11c</u>	R=R ² =Me, R ¹ = ⁱ Bu ^{e)}	148.4 (473.7)	162.5 ^{b)} -	-10.9 (318.3)	21.0 (58.1)	B-R ¹ : c) 39.9 29.6 23.8 (66.0) (8.7) -
<u>12</u>		$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_2$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_3$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_4$	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}_5$	
<u>12a</u>	R=Bz, R ² =Ph, R ¹ =Et	c	168.4	c	c	123.5 - 128.4 ^{c)} 25.3 14.5 140.5 - 141.9 (51.2) (8.6) 22.1 ^{b)} 8.8



12s $R=R^2=Me$, $R^1=i-Bu$

135.6 167.1 151.5 134.4
(432.0) (102.0) d)

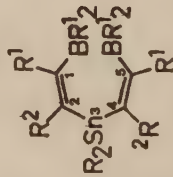
c)

c)

12t $R=Me$, $R^2=Me$, $SnMe_3$, $R^1=Et^a$

134.4 c) 154.0 138.1
(223.8) (173.0) (453.9)
(396.8) (106.8)

H_3C^- : 17.5 (76.4) 25.7 14.1
(60.0) -
 H_3C-Sn : -7.2
(333.2) 22.1^b 8.8
(12.0)



13

δ $^{13}C_{2,4}$ δ $^{13}C_{1,5}$ b)

13a $R=Me$, $R^2=Ph$, $R^1=Et$

141.7 164.3
(489.5) (61.0)

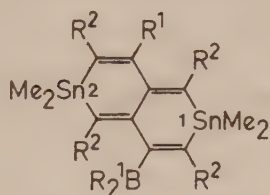
i 146.4 (44.8) 25.2 14.0
o 127.8 (31.7) (74.5) (8.8)
m 127.9 (22.0)
p 124.6 (9.2) 21.9^b 8.8

13c $R=Bz$, $R^2=Ph$, $R^1=Et$

c) 164.8 20.1 (290.5)
123.5 - 128.4 c)
140.5 - 141.9
140.5 - 141.9

25.1 14.1
(73.2) -
21.8^b 8.7

TABELLE 7: ^{119}Sn -NMR-Daten der Verbindungen 17 ^{a)}



Nr.	R ²	R ¹	δ $^{119}\text{Sn}_1$ ^{b)}	δ $^{119}\text{Sn}_2$	$^n J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$	δ ^{11}B
<u>17a</u>	Me	Me	-124.2	-121.8	44.0 Hz	69.0
<u>17b</u>	Me	ⁱ Pr	-122.4	-104.7	56.7 Hz	
<u>17c</u>	Me	C ₅ H ₉	-119.8	-103.4	53.7 Hz	71.0
<u>17d</u>	Ph	Me	-128.2	-115.2	53.0 Hz	

a) in CDCl_3

b) verbreiterte Signale aufgrund von $^3 J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$

Fußnoten zu Tabelle 6:

a) δ ^1H -Daten von 12t (in C_6D_6 bei 30°C): 0.25 (52.8) $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}]$; 0.14 (52.2) $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Sn}]$; 1.34, 0.98 $[\text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$; 2.1 (7.6) $[-\text{CH}_2]$; 0.96 $[\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 2.0 (42.5) $[\text{CH}_3]$.

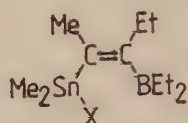
b) breite Resonanzsignale aufgrund von $^1 J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$;

c) Signale konnten nicht zugeordnet werden;

d) Wert nicht beobachtet;

e) δ ^1H -Daten von 11n (in CD_2Cl_2 bei -20°C): 0.16 (53.8) $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}]$; 2.0 (50.5) $[\text{H}_3\text{C}]$; 2.4 $[\text{H}_2\text{C}]$; 1.35 $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$; 0.82 $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$; 0.9 $[\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_3]$.

TABELLE 8: ^{11}B - und ^{119}Sn -chemische Verschiebungen von



X	Nr.	δ ^{119}Sn a)	δ ^{11}B	LM
X = Me	<u>2a</u>	-48.4 ($\pm$ 0)	84.0	C_6D_6
X = ^nBu	<u>26b</u>	-47.8 (-0.6)	83.7	C_6D_6
			$h_{1/2} = 760 \text{ Hz}$	
X = ^tBu	<u>26a</u>	-31.4 (+19.5)	82.5	C_6D_6
X = Cl	<u>19</u>	+81.1 (+164.2)	82.3	C_6D_6
			$h_{1/2} = 670 \text{ Hz}$	
X = H	<u>24</u>	-126.8 (-104.5)	81.4	C_6D_6
X = SeMe ^{b)}	<u>49b</u>	+85.2 (+45.6)	$\approx 37 - 40$	C_6D_6
X = N(SiMe ₃) ₂ ^{c)}	<u>22g</u>	-13.0 (+46.7)	83.8	C_6D_6
			$h_{1/2} = 956 \text{ Hz}$	
X = 9-Fluorenyl	<u>26c</u>	-21.1	83.5	C_6D_6
X = 3-Thienyl	<u>26d</u>	-87.4 (-38.3)	83.4	C_6D_6
X = Br		+60.6 (+128.0)		CDCl_3

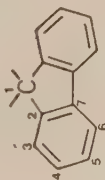
a) In Klammern die δ ^{119}Sn -Werte für die analogen Trimethylstannyl-Verbindungen aus Lit. (61);

b) δ $^{77}\text{Se} = -239.0$; $^1\text{J}({}^{119}\text{Sn} {}^{77}\text{Se}) = 830 \text{ Hz}$; $^2\text{J}({}^{77}\text{Se} {}^1\text{H}) = 11 \text{ Hz}$;

c) δ $^{29}\text{Si} = +2.7$; $^2\text{J}({}^{119}\text{Sn} {}^{29}\text{Si}) = 18.4 \text{ Hz}$.

TABELLE 9: ^{13}C -NMR-Daten ($^{\text{J}}(\text{^{119}\text{Sn}}\text{ }^{13}\text{C})$) von
(in C_6D_6)

X	Nr.	δ $^{13}\text{C}_1$	δ $^{13}\text{C}_2$	δ $^{13}\text{C}_{\text{Me}_2\text{Sn}}$	δ $^{13}\text{C}_{\text{Me}}$	δ $^{13}\text{C}_{\text{Et}}$	δ $^{13}\text{C}_{\text{BEt}_2}$	δ $^{13}\text{C}_X$	
X = Me ^{b)}	2a	133.6 (540.0)	163.2	-8.6 (317.9)	19.8 (80.1)	23.2 13.5 (83.9) (18.0)	22.0 ^{c)} 9.1	-8.6 (317.9)	
	26a	133.9 (478.5)	165.7	-9.1 (277.0)	22.5 (62.4)	24.7 15.4 (78.0) (10.4)	23.9 ^{c)} 11.0	25.1 32.7 (417.0) (<5)	
X = ^t Bu ^{b)}	19	134.3 (611.0)	166.7	-1.0 (345.0)	18.8 (83.6)	23.3 13.1 (108.8) (11.9)	21.7 ^{c)} 8.7	-	
	24	130.2 (553.4)	164.8	-11.0 (331.0)	19.6 (95.0)	23.5 13.7 (86.8) (10.8)	21.8 ^{c)} 9.3	-	
X = SeMe	49b	131.9 (578.0)	171.0	-5.9 (289.6)	19.6 (110.7)	25.0 14.0 (113.6) (14.8)	17.5 ^{c)} 11.2	-0.7 (11.4) [58.3 ^{d)}	
	22g	138.7 (625.6)	163.3 (~68.0)	+0.1 (355.1)	18.9 (63.8)	23.4 13.3 (104.0) (11.1)	22.1 ^{c)} 9.0	5.6 (8.3) [55.3 ^{e)}	
X = N(SiMe ₃) ₂	26c	132.7 (523.6)	165.3 (71.9)	-9.4 (312.0)	20.2 (65.1)	23.2 13.5 (86.8) (10.8)	22.0 ^{c)} 9.1	1 40.75 (204.8)	
								2 3 4 139.1 123.0 126.1 (16.0) (16.2) (8.2)	
X = 9-Fluorenyl								5 6 7 124.5 120.2 147.0 (9.5) (8.2) (28.5)	



X = 3-Thienyl



δ	132.4	164.4	-8.5	20.1	23.3	13.6	22.0 ^c	9.1	2	3	4
	(568.3)	(≈60)	(340.4)	(70.5)	(84.5)	(13.6)			132.1	138.1	133.0
									(54.3)	(411.0)	(54.3)

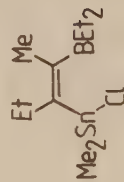
5

125.4
(52.9)

X = Br

δ	133.1	-	-0.9	18.9	23.2	13.0	21.8 ^c	8.7
			(335.0)					

a) NMR-Daten von



$\delta^{119}\text{Sn} = +92.7$; $\delta^{11}\text{B} = 80.1$;

$\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): -0.12 (340.8) [$\text{H}_3\text{C}-\text{Sn}$]; 141.8 (607.8) [$\text{Sn}-\text{C}$]; 158.7 (90.0) [$=\text{C}-\text{B}$]; 26.2 (87.7) [$=\text{C}-\text{CH}_2$]; 15.1 (10.9) [$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 15.0 (124.6) [$=\text{C}-\text{CH}_3$]; 20.6 (breit) [$\text{B}-\text{CH}_2$]; 9.2 [$\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$];

$\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 0.41 (53.8) [$\text{H}_3\text{C}-\text{Sn}$]; 2.30 (88.8) [$=\text{C}-\text{CH}_2$]; 1.49 (14.0) [$=\text{C}-\text{CH}_3$]; 0.9 - 1.2 [$\text{B}-\text{C}_2\text{H}_5$; $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$].

In Klammern befinden sich jeweils die Werte für $^n\text{J}({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ bzw. $^n\text{J}({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H})$.

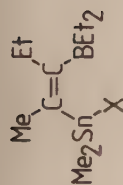
b) Daten aus der Literatur (25);

c) Verbreiterte Resonanzsignale infolge unvollständig relaxierter Kopplung. $^1\text{J}({}^{13}\text{C}-{}^{11}\text{B})$;

d) In Klammern [] $^1\text{J}({}^{77}\text{Se}-{}^{13}\text{C})$;

e) In Klammern [] $^1\text{J}({}^{29}\text{Si}-{}^{13}\text{C})$.

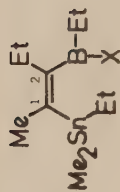
TABELLE 10: ^1H -NMR-Daten ($^n\text{J} (^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) der Alkenylstannane b)
(in C_6D_6)



X = Me a)	Nr.	δ $^1\text{H}_{\text{SnCH}_3}$	$^2\text{J} (^{119}\text{Sn}^1\text{H}_{\text{SnCH}_3})$	δ $^1\text{H}_{=\text{C}-\text{CH}_3}$	$^3\text{J} (^{119}\text{Sn}^1\text{H}_{=\text{C}-\text{CH}_3})$	δ $^1\text{H}_\text{X}$	δ $^1\text{H}_{=\text{C}-\text{CH}_2}$
<u>2a</u>	<u>2a</u>	+0.05	52.3	1.93	53.5	-	2.18
<u>26a</u>	<u>26a</u>	-0.05	48.0	1.94	48.0	1.13 (64.5)	2.13
<u>19</u>	<u>19</u>	+0.39	54.1	1.89	70.9	-	2.07
<u>24</u>	<u>24</u>	+0.05	57.0	1.86	106.8	4.75 (1680.0)	2.07
<u>49b</u>	<u>49b</u>	+0.31	51.3	1.86	73.2	1.48 (23.8)	2.11
<u>22g</u>	<u>22g</u>	+0.27	52.5	1.99	58.0	0.17	2.08
<u>26c</u>	<u>26c</u>	-0.21	50.0	1.76	56.1	4.26 (80.1)	2.03 (8.4)
						7.25 7.44 7.84	
<u>26d</u>	<u>26d</u>	+0.23	53.1	1.92	56.8	7.15 7.03 7.03 (2.4) (4.3) (1.5)	2.1

a) Lit.: (25); b) Die chemischen Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ für $\text{B}-\text{C}_2\text{H}_5$ und CH_2-CH_3 befinden sich im typischen Bereich von 0.7 bis 1.5 ppm und wurden deshalb nicht gesondert aufgeführt.

TABELLE 11: NMR-spektroskopische Daten ^{a)} von 37



	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{MeSn}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{MeSnEt}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Me}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C-Et}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{BEt}}$	$\delta^{13}\text{C}_X$
<u>37a</u> : X = Pyrrol	141.1 (489.5)	156.6	-11.0 (309.0)	3.3 (358.6)	10.8 (24.1)	24.2 (72.5)	13.8 (10.0)	13.4 ^{b)} 9.6 2,5 124.2 127.6 3,4 114.0 115.0
<u>37b</u> : X = Indol	141.0 c)	157.9 ^{d)} 157.1	-10.9 (306.4)	3.2 (359.0)	10.8 (23.9)	24.8 ^{d)} c)	13.6 ^{d)} c)	13.3 ^{b)} 9.7 e)

a) In Klammern ($\nu_{\text{J}}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ bzw. $\nu_{\text{J}}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$; soweit nicht anders vermerkt, wurde C_6D_6 als LM verwendet;

b) Breite Resonanzsignale durch $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{13}\text{B})$;

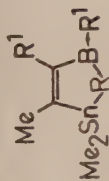
c) $\nu_{\text{J}}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ konnte nicht beobachtet werden;

d) Signal beginnt bei 28°C in C_6D_6 aufzuspalten;

e) Signale konnten nicht zugeordnet werden;

Übrige NMR-Daten von 37a: $\delta^{119}\text{Sn} = -40.1$ ($\text{C}_6\text{D}_6/28^\circ\text{C}$), -38.2 ($\text{C}_7\text{D}_8/-50^\circ\text{C}$); $\delta^{11}\text{B} = 53.5$; $\delta^{14}\text{N} = -185.5$ ($\text{C}_6\text{D}_6/28^\circ\text{C}$);
 $\delta^1\text{H}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/28^\circ\text{C}$): -0.16 (50.7) [SnCH_3]; 0.62 , 0.87 [SnCH_2CH_3]; 1.95 (49.1) [CH_3];
 2.44 , 1.03 [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$]; 1.30 , 1.01 [$\text{B-CH}_2\text{-CH}_3$]; 6.26 , 6.21 , 6.99 [NC_4H_4].
 Übrige NMR-Daten von 37b: $\delta^{119}\text{Sn} = -41.0$, -42.3 ($\text{C}_6\text{D}_6/28^\circ\text{C}$); -39.1 , -41.1 ($\text{C}_7\text{D}_8/-50^\circ\text{C}$); $\delta^{11}\text{B} = 53.5$.

TABELLE 12: ^{13}C -, ^{119}Sn - und ^{11}B -NMR-Daten ($^{\circ}\text{J} (^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$) der 1,2-Dihydro-1,3-stannaborole 23



Nr.	R, R¹	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$ (b)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{MeSn}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Me}}$	$\delta^{13}\text{C}_R$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{B-R}^1}$	$\delta^{13}\text{C}_R$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$
<u>23f</u>	R¹ = Et R =	158.9 (453.3)	168.5 -	-8.1 (274.7) -10.2 (301.4)	19.9 (61.0)	23.3 (83.9)	15.1 -	8.6 (52.0)	12.0	75.2
<u>23a</u>	R¹ = iPr R =	149.3 (431.1)	173.7 -	-10.4 (275.9)	20.8 (50.9)	31.6 (92.8)	24.1 (20.3)	17.9 (8.3)	22.4 (8.3)	72.4
<u>23b</u>	R¹ = iBu ^{c)} R =	155.5 (447.6)	167.8 -	-7.9 (300.0)	20.1 (60.0)	39.8 (81.4)	28.3 (10.8)	34.4 ^{b)} (118.0)	30.0 (9.5)	74.5 $h_{1/2} = 950 \text{ Hz}$
<u>23c</u>	R¹ = C ₅ H ₉ R =	150.7 (423.5)	174.1 (68.0)	-9.1 (272.6)	17.7 d)	d) (272.6)	35.5 ^{b)} d)	53.6 ^{b)} (152.0)	27.6 (50.0)	d) +2.2

Fußnoten zu Tabelle 12:

a) alle Daten: von Lösungen in C_6D_6 ;

δ^1H (23f): 0.1 (53.1), 0.26 (53.1) ($Sn-CH_3$); 0.8 - 1.3 ($B-CH_2-CH_3$); 0.94 (CH_2-CH_3); 1.42 (65.0) ($CHCH_3$), 1.64 (CH); 2.00 (56.0) (CH_3); 2.32 (CH_2); 2.44 (CH_2).

δ^1H (23a): 0.14 (51.9) ($Sn-CH_3$); 0.9 - 1.23 ($CH(CH_3)_2$, $B-CH(CH_3)_2$); 1.6 (64.0) ($C(CH_3)_2$); 2.01 (57.7) (CH_3).

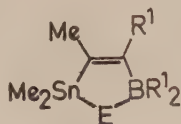
δ^1H (23b): 0.26 (54.0), 0.32 (52.8) ($Sn-CH_3$); 0.88 - 1.0 ($CH_2-CH(CH_3)_2$, $B-CH_2-CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$); 1.98 (56.5) (CH_3); 2.45 (CH_2).

b) breite Resonanzsignale infolge partiell relaxierter Kopplung $^1J(^{13}C^{11}B)$;

c) Nebenprodukt: 22c

d) Signale konnten nicht zugeordnet werden.

TABELLE 13: NMR-spektroskopische Daten der 2,5-Dihydro-
1-element-2,5-stannaboratole
(in C₆D₆)



Nr.	R¹, E	δ ¹¹⁹ Sn	δ ¹¹ B	E	δ E a, b)
<u>22a</u>	R¹ = CH ₃ E = N(C ₂ H ₅) ₂	+127.3	-0.3		
<u>b</u>	R¹ = C ₂ H ₅ E = N(C ₂ H ₅) ₂	+124.1	+1.6 h _{1/2} = 71 Hz	¹⁴ N	-330
<u>4a</u>	NH ₂	+116.0	-0.7 h _{1/2} = 160Hz	¹⁵ N	-362.8 (67.0)
<u>44b</u>	NHCH ₃	+121.8	0.0 h _{1/2} = 136Hz	¹⁵ N	-360.0 (66.0) [20.2]
<u>44c</u>	NH ⁱ C ₃ H ₇	+120.6	+0.6		
<u>44d</u>	NHC ₄ H ₉	+116.3	+0.6		
<u>44e</u>	NHC(CH ₃) ₃	+119.3	+3.0		
<u>51a</u>	NHC ₆ H ₄ -o-CF ₃ ^{e)}	+125.5	+1.6		
<u>51b</u>	NHC ₆ H ₅	+126.4	+2.3		
<u>35</u>	N=C(Ph) ^t Bu	+97.3	+6.7 h _{1/2} = 266Hz		
<u>33a</u>	NCH ₃ Sn(CH ₃) ₃ ^{c)}	+131.8	+2.8	¹⁴ N	-364.0
<u>22c</u>	R¹ = ^s C ₄ H ₉ E = N(C ₂ H ₅) ₂	+120.2	+1.7		
<u>22d</u>	R¹ = C ₅ H ₉ E = N(C ₂ H ₅) ₂	+110.9	+5.8		

	$R^1 = C_2H_5$				
<u>46</u>	$E = P(C_6H_5)_2$	+19.8	+0.3	^{31}P	-19.2 [84]
<u>47a</u>	OC_2H_5	+152.0	+11.2		
	$OC(CH_3)_3$	+153.9	+17.2		
<u>47b</u>	$OSn(CH_3)_3^{d)}$	+165.3	+9.9		
<u>49a</u>	SCH_3	+142.0	+14.6		
	$R^1 = C_2H_5$				
<u>39a</u>	$E =$ 	+9.1	-0.6	^{15}N	1 -155.2 [104.5] 2 -119.0 [8.5]
<u>39b</u>	 f)	+35.3	+2.2	^{15}N	1 -123.8 g) 2 -90.5 h)

a) in Klammern (): $^nJ(E^1H)/Hz$;

b) in Klammern [] : $^nJ(^{119}SnE)/Hz$;

c) $^{119}Sn_{SnMe_3}$: +109.4; $^2J(^{119}Sn^{119}Sn) = 42.7 Hz$;

d) $^{119}Sn_{SnMe_3}$: +149.0; $^2J(^{119}Sn^{119}Sn) = 99 Hz$;

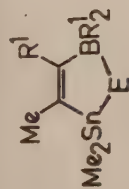
e) ^{19}F : -64.45;

f) ^{31}P : +85.7; $^3J(^{119}Sn^{31}P) = 59.2 Hz$; $^2J(^{31}P^1H) = 40.7 Hz$;

g) $^2J(^{31}P^{15}N) = 6.6 Hz$;

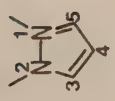
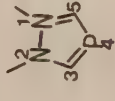
h) $^2J(^{31}P^{15}N) = 7.7 Hz$.

TABELLE 14: ^{13}C -NMR-Daten ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$) der 2,5-Dihydro-1-element-2,5-stannaboratole in C_6D_6



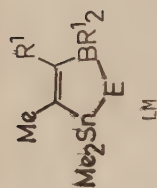
Nr.	$\delta^{13}\text{C}_1$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnCH}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_R$	$\delta^{13}\text{C}_{B-R^1}$	$\delta^{13}\text{C}_E$
$R^1 = \text{CH}_3$							
<u>22a</u>	126.6 (664.0)	177.2	-3.2 (273.2)	27.4	17.2	9.1 ^{b)}	45.6 14.1
$R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$							
<u>22b</u>	128.9 (653.9)	182.0 (100.0)	-2.1 (276.0)	18.8 26.4 (135.7) (115.0)	14.8	14.6 ^{b)} 12.0	45.6 14.7
<u>44a</u>	128.3 (695.3)	180.3	-4.5 (282.5)	18.7 24.4 (144.6) (119.4)	14.1	17.2 ^{b)} 10.7	-
<u>44b</u>	128.6 (677.0)	180.1 (98 [±] 5)	-3.3 -5.2 (278.2) (288.2)	18.7 25.0 (138.4) (117.8)	14.3	12.6 ^{b)} , 17.0 ^{b)} 11.0	30.0 (5.0)
<u>44c</u>	129.0 (663.4)	180.1	-2.3 -1.9 (270.7) (292.0)	18.5 25.8 (138.0)	14.2	14.8 ^{b)} 12.0, 10.9	46.6 25.8, 26.9
<u>44d</u>	129.1 (670.1)	180.8	-5.0 -3.4 (300.6) (261.7)	18.8 24.9 (139.0) (116.2)	14.2	14.8 ^{b)} 10.8, 11.8	43.6 35.3 20.1 13.6 (5.8) (4.5)
<u>44e</u>	128.1 (662.3)	179.5	-1.2 (279.2)	18.3 24.5 (139.0) (110.4)	14.1	16.0 ^{b)} 11.6	56.3 32.5
<u>51a</u>	130.3	181.0	-1.9 ^{a)}	18.5 25.6	14.5	14.5 9.7	ⁱ 145.0 124.7, 123.5 132.8 ^m 126.2 ^{c)} 120.9 ^{c)} 125.0 ^{c)} ^{o'} (5.4) (28.5) (272.6)

51b ==	E = NHC ₆ H ₅	128.5	181.0	-5.4 (287.0)	-3.0 (284.0)	18.8	25.1	14.4	17.0 ^{b)}	11.0	146.9	115.3	129.4 ^{c)}	118.5
35 ==	N=C(Ph) ^t Bu	128.4 (653.0)	177.4	1.4 ^{d)} (290.0)		17.7	24.8	14.4	16.2 ^{b)}	11.6	N=C: 140.5 ^{d)} C(CH ₃) ₃ : 44.0 30.9 (12.2)			
33a ==	N(CH ₃) ₃ Sn(CH ₃) ₃	128.7 (649.9)	180.7	-4.2 (271.9)	-0.4 (272.6)	18.3 (133.9)	25.9	14.6	21.7, 14.4 ^{b)}	12.4, 12.0	C ₆ H ₅ : 143.4 126.1 37.3 -2.6 (13.2) (366.2)		126.2	126.8
22d ==	R ¹ = C ₅ H ₉ E = N(C ₂ H ₅) ₂	131.7 (657.8)	182.8 (87.0)	-6.1		e)	e)		e)		45.8 (10.8)	15.9		
46 ==	R ¹ = C ₂ H ₅ E = P(C ₆ H ₅) ₂ ^{f)}	e)	178.1	-7.7 (287.1)		20.6 (105.4)	26.4	14.9	15.2 ^{b)}	12.6	134.3 (8.3)	129.6	129.8	129.5
47a ==	OC ₂ H ₅	126.5 (788.0)	177.4	-0.8 (366.2)		18.7 (141.0)	24.6	14.0	14.1 ^{b)}	10.9	[8.3] [12.5] [26.5] [9.7] [2.8]			
47b ==	OSn(CH ₃) ₃	128.9 (692.1)	177.7	0.0 (280.5)		18.3 (150.6)	24.2	13.8	18.3 ^{b)}	10.9		-0.8 (389.6)		
49a ==	SCH ₃	129.7 (602.7)	173.6	-5.1 (284.8)		19.0 (127.6)	25.1	13.8	14.7 ^{b)}	10.6			14.6	

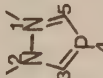
<u>39a</u>	$R^1 = C_2H_5$									
	E									
		125.7 (672.8)	-3.8 (312.0)	20.4 (133.0)	25.8 (116.6)	14.7 (16.3)	19.2 ^{b)} 10.9	3 136.4	4 106.3	5 137.8 (8.2)
<u>39b</u>		124.2 (659.6)	-2.6 (306.4)	20.3 (137.4)	26.0 (119.4)	14.7 (16.8)	19.0 ^{b)} 10.7	3 162.7	5 164.8	[61.0] [61.0] f)

- a) bei Raumtemperatur breites Resonanzsignal;
- b) breite Resonanzsignale aufgrund unvollständig relaxierter Kopplung $^1J(^{13}C-B)$;
- c) in Klammern (): $^nJ(^{19}F^{13}C)$;
- d) bei Raumtemperatur breites Resonanzsignal;
- e) Signale konnten nicht zugeordnet werden;
- f) in Klammern []: $^nJ(^{31}P^{13}C)$;

TABELLE 15: ^1H -NMR-Daten ($^n\text{J}(^{119}\text{SnH})$) der 2,5-Dihydro-1-element-2,5-stannaboratole
(in C_6D_6)



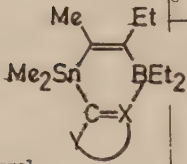
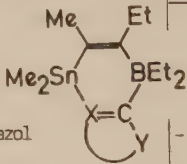
Nr.	E	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_3}$ $\delta^1\text{H}_{\text{H}_3\text{C-Sn}}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$, B- CH_2-CH_3 ^{a)}	$\delta^1\text{H}_E$
	$\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$				
<u>22b</u>	$\text{E} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0.16 (48.0)	2.54	0.8 - 1.3	C_6D_6 2.66 0.78
<u>44a</u>	NH_2	0.06 (52.0)	2.37	1.15	0.26 (7.6)
<u>44b</u>	NHCH_3	0.17 0.20 (50.0) (51.0)	2.29	1.04	1.04 1.95 (27.8)
<u>44c</u>	$\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7$	0.12 0.28 (49.1) (51.2)	2.46	1.21	0.83 - 1.13 0.74, 0.94 C_6D_6
<u>44d</u>	NHC_4H_9	0.09 0.21 (49.0) (51.8)	2.48	1.24	0.8 - 1.13 0.8 - 1.13 2.73 C_6D_6
<u>51a</u>	$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-o-CF}_3$	0.1 0.26 (50.6) (48.8)	2.33	1.09	0.33 - 1.10 7.1 - 7.6 CD_2Cl_2
<u>51b</u>	NHC_6H_5	-0.27 a)	2.47	1.19	0.56 - 1.41 6.3 - 7.25 C_6D_6
<u>35</u>	$\text{N}=\text{C}(\text{Ph})^t\text{Bu}$	0.68 (49.5)	2.00	-0.2 - 1.35	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.15 C_6H_5 : 7.05 - 7.45 C_6D_6
<u>33a</u>	$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	0.16 0.31 (47.0) (49.4)	2.36, 2.50	0.7 - 1.1	2.33 0.21 (37.8) (54.0) C_6D_6 (44.6)

<u>46</u>	$P(C_6H_5)_2$	0.38 (60.4)	1.91 (84.0)	2.10	0.0 - 1.83	7.2 - 7.8	CO_2Cl_2
<u>47a</u>	OC_2H_5	0.23 (51.6)	1.86 (85.8)	2.38 (7.5)	0.72 - 0.95	3.52 0.87 (7.3)	C_6D_6
<u>47b</u>	$OSn(CH_3)_3$	0.28 (50.0)	1.94 (83.9)	2.31 (7.9)	0.64 - 0.94 (3.1)	0.27 (56.8)	C_6D_6
<u>49a</u>	SCH_3	0.51 (51.0)	1.91 (77.5)	2.07	0.5 - 1.05	1.79 (23.5)	$CDCl_3$
<u>39a</u>		0.19 (52.8)	1.94 (84.0)	2.66 (4.0)	1.03 0.89 (3.4)	3 4 5 7.74 6.01 6.83	C_6D_6
<u>39b</u>		0.2 (51.9)	1.89 (85.2)	2.55	1.76 0.79	3 5 8.9 8.02 - (6.5) [44.4] [39.8] b)	C_6D_6

a) z.T. nicht aufgelöste Multipllettstrukturen;

b) in Klammern[] : $^1J(^{31}P^1H)$.

TABELLE 16: NMR-Daten der Verbindungen 41 und 42 in C₆D₆

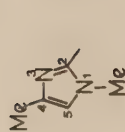
Nr.			$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	X	δX	Y	δY
<u>41a</u>	Pyridin		+4.2	-119.7	^{14}N	-115.0		
<u>41b</u>	1-Methyl-imidazol		-0.6	-135.5	^{14}N	-142.0	^{14}N	-205.0
					^{15}N	-139.2	^{15}N	-198.9
<u>41c</u>	Thiazol		+2.5	-106.5	^{14}N	-102.0		
<u>41e</u>	1-Methyl-1,2,4-triazol ^{a)}		-0.8	-123.1	^{15}N	-145.5	^{15}N	-158.4
<u>41f</u>	1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol ^{b)}		83.5	-87.5	^{31}P	+132.0 ^{c)}	^{15}N	-158.1 ^{d, e)}
<u>41g</u>	1-Methyl-benzimidazol		+1.5	-126.1				
<u>41k</u>	1,4-Dimethyl-imidazol		-0.3	-137.4				
								
<u>42b</u>	1-Methyl-imidazol		-11.0	f)				
<u>42c</u>	Thiazol		-9.6	+15.2	^{14}N	-149.0		
<u>42d</u>	4-Methyl-thiazol		-9.0	+7.6	^{15}N	-143.5		
<u>42e</u>	1-Methyl-1,2,4-triazol		-11.9	f)				
<u>42h</u>	Benzthiazol		-11.3	+29.4				
<u>42k</u>	1,4-Dimethyl-imidazol		-11.3	-20.0				

a) $\delta^{15}\text{N}_2 = -74.7$; b) keine intramolekulare P-B koordinaton; c) $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = 180.2\text{ Hz}$; d) $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = 6.9\text{ Hz}$; e) $\delta^{15}\text{N}_2 = -104.2$; $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{15}\text{N}) = 6.5\text{ Hz}$;
f) wurden nicht gemessen.

TABELLE 17: ^{13}C -NMR-Daten ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$) der Verbindungen 41 und 42

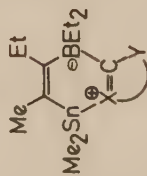
- 115 -

Nr.		$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnC=}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{=O}}$	$\delta^{13}\text{C}_2$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_3\text{C-Sn}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{OH}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}_2\text{H}_5}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$			
41a		128.1 (624.0)	172.1	173.7 (354.0)	-8.5 (325.6)	21.2 (99.0)	26.3 (96.3)	14.8 (16.4)	10.6 (39.4)	133.5 (23.0)	123.6 (20.4)	147.0
41b		124.0 (662.5)	174.3	154.4 (291.2)	-9.6 (332.6)	21.3 (110.7)	26.0 (106.8)	14.6 (15.3)	10.9 (15.6)	126.6 (8.9)	121.1	34.5
41c		125.1 (647.0)	172.3	176.5 (195.4)	-8.0 (333.6)	21.3 (111.2)	26.2 (104.4)	14.2 (16.2)	10.6 (19.0)	142.6 (19.0)	121.2	
41e		123.9 (661.2)	173.3	159.1 (192.0)	-9.6 (335.7)	21.3 (114.4)	25.6 (109.4)	14.5 (15.2)	10.6 (17.8)	147.7 (5 Hz)	37.4	
41f		131.1 (574.8)	166.5	174.1 (443.0)	-6.8 (352.5)	20.1 (71.2)	23.4 (94.2)	13.4 (10.2)	9.0 (40.7)	22.0 ^a (58.7)	164.7	44.0
41g		d)	175.6	162.7 (264.4)	-9.2 (328.0)	d)	d)	d)	d)	d)	d)	



41k
==

124.2 (685.7)	173.6	153.5 (310.3)	-9.5 (333.2)	21.3 (110.6)	25.9 (101.7)	14.7	18.9 ^{a)}	11.0	129.1	124.1	32.2	4-CH ₃ 13.0
------------------	-------	------------------	-----------------	-----------------	-----------------	------	--------------------	------	-------	-------	------	---------------------------



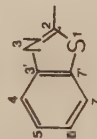
42c
==

d)	d)	d)	-4.0 (304.0)	20.5	25.3	14.8	24.5 ^{a)}	12.4	135.6	120.5		
----	----	----	-----------------	------	------	------	--------------------	------	-------	-------	--	--



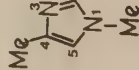
42d
==

125.2 (685.6)	176.9	168.1 ^{a)}	-3.5 (306.4)	19.9 (140.2)	25.0 (111.6)	14.8 (16.9)	23.9 ^{a)}	12.4	146.6	115.3	15.3	4-CH ₃ -116-
------------------	-------	---------------------	-----------------	-----------------	-----------------	----------------	--------------------	------	-------	-------	------	----------------------------



42h
==

125.4	d)	d)	-4.7 (303.9)	20.4	25.4	14.8	d)	13.0	d)			
-------	----	----	-----------------	------	------	------	----	------	----	--	--	--

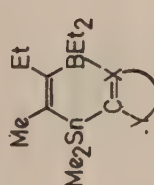
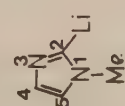
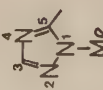
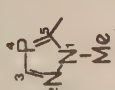
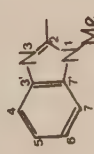


42k
==

123.5 (696.8)	177.0	177.0 ^{a)}	-4.7 (320.4)	20.6 d)	25.7 (111.9)	15.1	15.5 ^{a)}	8.7	130.2	119.8	35.6	4-CH ₃ 11.6
------------------	-------	---------------------	-----------------	------------	-----------------	------	--------------------	-----	-------	-------	------	---------------------------

a) verbreiterte Resonanzsignale durch unvollständig relaxierte Kopplung $^1J(^{13}C^{11}B)$; b) keine intramolekulare P → B Koordination; c) in Klammern []: $^1J(^{31}P^{13}C)$; d) konnte nicht zugeordnet werden.

TABELLE 18: $^1\text{H-NMR}$ -Daten ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) der Verbindungen 41 und 42 (in C_6D_6)

Nr.		$\delta^1\text{H}_{\text{H}_3\text{C-Sn}}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-CH}_3, \text{B-CH}_2\text{-CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{Ring}}$	
41a		0.25 (53.7)	2.16 (67.2)	2.66	1.30	0.77 - 1.37	3 4 5 6 6.93 6.71 6.43 8.62
41b		0.13 (54.9)	2.17 (70.5)	2.73	1.37 (7.6)	0.82 - 0.93	4 5 N-CH ₃ 7.17 6.01 2.48
41c		0.22 (55.4)	2.07 (70.3)	2.60	1.26	0.62 - 1.32	4 5 7.90 6.57 (3.2) (5.4)
41e		0.19 (55.0)	2.01 (71.0)	2.44	1.11	0.9 0.54	3 N-CH ₃ 8.08 3.25
41f		0.29 (54.3)	1.84 (57.4)	2.04	0.7 - 1.33		3 N-CH ₃ 8.75 3.84 (4.2) [45.8]
41g		0.12 (49.4)	2.17 (71.4)	2.63	0.6 - 1.15		6.58 - 7.24 8.4

b, c)

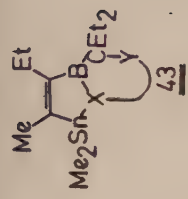
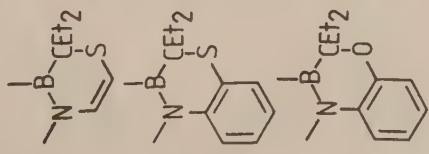


TABELLE 19: ^1H -, ^{11}B und ^{119}Sn -Daten ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ der Verbindungen 43 c)

Nr.	$\delta^1\text{H}_{\text{H}_3\text{C-Sn}}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2}$	$\delta^1\text{H}_{\text{Ring}}$	$\delta^{11\text{B(a)}}$	$\delta^{119\text{Sn}}$	X	$\delta^{\text{X(b)}}$
<u>43c</u>	0.12 (56.5)	1.91 (84.8)	2.57 0.61-1.42	1.47-1.81 1.15	6.13 5.44	40.6	+77.3	^{14}N	-244
<u>43d</u>	0.29 (54.4)	1.97 (67.2)	2.57 0.97-1.38	1.61-1.83 1.07	6.6 6.7 6.9 7.4	44.4	+75.8	^{14}N	-260
<u>43h</u>	0.25 (57.1)	1.88 (66.2)	2.33 0.99	1.67-2.06 1.10	6.4 6.7 6.8 7.1	43.8	+70.8	^{14}N	-250



a) sehr breite Resonanzsignale; typische Linienbreite ca. 950 Hz;

b) ebenfalls sehr breite Resonanzsignale;

c) in C_6D_6 .

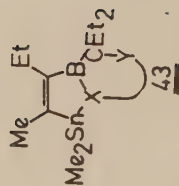


TABELLE 20: ^{13}C -NMR-Daten ($^n\text{J}(^{119,133}\text{C})$) der Verbindungen 43 e)

Nr.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Sn-C=}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{=CB}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{C-Sn}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{B-C(C}_2\text{H}_5)_2}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Ring}}$
<u>43g</u>	156.9 (597.9)	160.5	-6.0 (331.4)	19.4 (104.6)	23.9 (99.6)	31.4 11.4	1 2 102.3 129.4 (22.0) (16.2)
<u>43i</u>	155.6 (585.0)	160.8	-4.7 (337.0)	19.1 (99.2)	23.7 (81.4)	14.8 30.6 11.0 (12.8)	1 2 3 ^c d) 144.7 121.3 4 5 ^c 6 125.5 120.3 128.7
<u>43h</u>	155.9 (596.3)	158.5	-5.2 (335.7)	19.1 (104.2)	23.4 (81.5)	32.9 10.5 (12.8)	1 2 3 151.3 133.9 116.5 4 5 6 122.2 119.6 119.6

a) mit zunehmender Entfernung vom Boratom;

b) breite Resonanzsignale durch unvollständig relaxierte Kopplung $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$;

c) Signale vertauschbar.

d) nicht beobachtet;

e) in C_6D_6 .

TABELLE 21: NMR-Daten der polycyclischen Verbindung 28 (in C₆D₆)

$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
+11.7	-150.4

$\delta^{13}\text{C}$ ($^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}$)

$\delta^1\text{H}$ ($^1\text{J} (^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$)
--

Sn-C=: 125.5 (1184.7)

H₃C-Sn: 0.53 (63.2)

=C-B : 180.6 (160.0)

CH₃: 1.87

H₃C-Sn: -1.3 (524.0)

CH₂-CH₃: 2.43 1.18

H₃C: 18.2 (161.5)

B-CH₂-CH₃: 0.9 0.64

H₅C₂: 25.1 (168.5) 13.5

H_b: 5.00

H₅C₂B: 17.0, 13.5^a) 11.0, 9.8

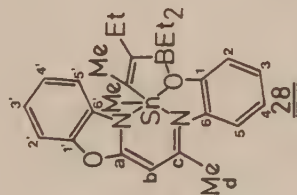
H_d: 1.60

	a	b	c	d
	165.7	81.7	167.3	23.4
	(7.6)	(11.4)	-	(13.5)

H_{Aromaten}: 6.7-7.0 7.44

1	2 ^b	3 ^b	4 ^b	5 ^b	6
149.9	120.5	125.5	125.7	120.7	137.7
(6.2)	-	-	-	-	(7.6)

1'	2' ^b	3' ^b	4' ^b	5' ^b	6'
147.2	113.5	123.8	124.1	110.4	136.0
-	-	-	-	-	(20.3)

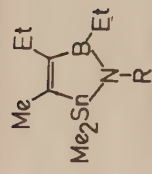


a) Resonanzsignale aufgrund partiell relaxierter Kopplung $^1\text{J} (^{13}\text{C}-^{11}\text{B})$ verbreitert;

b) Resonanzen vertauschbar.

TABELLE 22: ^1H - ($^1\text{J}(^{119}\text{Sn H})$), ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Daten der 2,5-Dihydro-1H-azastannaborole
(in C_6D_6)

Nr.	R	$\delta^1\text{H}_{\text{H}_3\text{C-Sn}}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3, \text{B-CH}_2-\text{CH}_3}$	$\delta^1\text{H-N-R}$	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$	$\delta^{119}\text{Sn}$
<u>54</u>	CH_3	0.14 (54.9)	1.96 (66.7)	2.42 (7.6)	1.05	0.9 - 1.25	44.5 (248Hz)	+73.2
<u>52a</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-CF}_3$	0.13 (54.3)	1.96 (69.0)	2.4	1.07	0.8 - 1.18	45.3 (470Hz)	+95.8 ^{b)}
<u>52b</u>	C_6H_5	0.14	1.99 (67.8)	2.44	0.8 - 1.2	6.3 - 7.3	44.9	+80.3
<u>52c</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-CF}_3$	0.08 (55.2)	1.94 (69.0)	2.43 (7.6)	1.06	0.9 - 1.12	45.5 (597Hz)	+87.5
<u>52d</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-F}$	0.1	1.97 (68.3)	2.46	1.1	0.9 - 1.15	45.5	+87.0
<u>52f</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-}^i\text{Pr}$	0.13 (54.0)	2.01 (67.1)	2.44	1.1	0.83 - 1.2	44.9	+80.1
<u>52e</u>	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-o,o'-F}_2$						46.2	+93.0



52d	C_6H_4-O-F	152.3 f)	161.0	-5.7 f)	18.7 f)	23.5 f)	14.9	9.5 ^{a)} 9.3	i 139.2	o 117.5	m 124.9	p 115.5
									o' 158.1	m' 124.3		
									[237.3] ^{d)}			
52e	$C_6H_3-O, o'-F_2$	152.7 (600.6)	160.6	-5.6 (324.7)	18.8 (107.4)	23.5 (85.4)	14.8	9.8 ^{a)} 8.8	i ^{d)} 130.7	o 161.5	m 110.5	p 112.7
									[16.0]	[242.9]	-	[18.3]
									-	[4.9]	-	-
									o'			
									156.1			
									[227.0]			
									[8.5]			
52f	$C_6H_4-O-CH(CH_3)_2$	151.1 (599.5)	161.2	-5.5 (330.5)	18.8 (109.2)	23.2 (92.9)	15.0 (15.0)	10.0 ^{a)} 9.7	i 148.3	o 124.1	m, p 127.7, 126.2	
									(4.0)	(5.4)	-	-
									o'	m'	CH(CH ₃) ₂	
									144.1	126.0	27.1	24.2, 24.3
									(8.8)	-	-	(12.0)(20.3)

Fußnoten zu Tabelle 22:

a) in Klammern $h_{1/2}$;

b) $h_{1/2} = 70 \text{ Hz}$.

Fußnoten zu Tabelle 23:

a) breite Resonanzsignale aufgrund unvollständig relaxierter Kopplung $^1\text{J}(\text{}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$;

b) $\delta^{14}\text{N} = -240 \pm 5$;

c) $\delta^{19}\text{F} = -63.4$; $\delta^{14}\text{N} = -290$;

d) in Klammern $[\]$: $^n\text{J}(\text{}^{19}\text{F}^{13}\text{C})$;

e) $\delta^{19}\text{F} = -66.6$;

f) nicht beobachtet.

¹H-NMR-Spektren

Die Zuordnung der ¹H-Resonanzsignale der hergestellten Verbindungen erwies sich z.T. als sehr schwierig [#]. Der Grund dafür liegt in den Multipllettstrukturen im typischen Bereich von ca. 0.5 - 1.5 ppm, die den Protonen der Organylborylgruppen (BR¹) und der Alkylsubstituenten am B-C-Kohlenstoffatom zuzuordnen sind. Charakteristisch ist jedoch die Lage des verbreiterten Singulett^{*} für die Methylgruppe (1.5 - 2.0 ppm) sowie des Quartetts für die Methylenprotonen (R¹ = Et), das man für die nichtcyclischen Verbindungen im Bereich von 2.03 - 2.18 ppm findet. Für die cyclischen Systeme liegt dieses Resonanzsignal bei 2.3 - 2.7 ppm. Die Werte für ³J(¹H¹H) betragen ca. 7.5 Hz (vgl. Abbildung 19, 20).

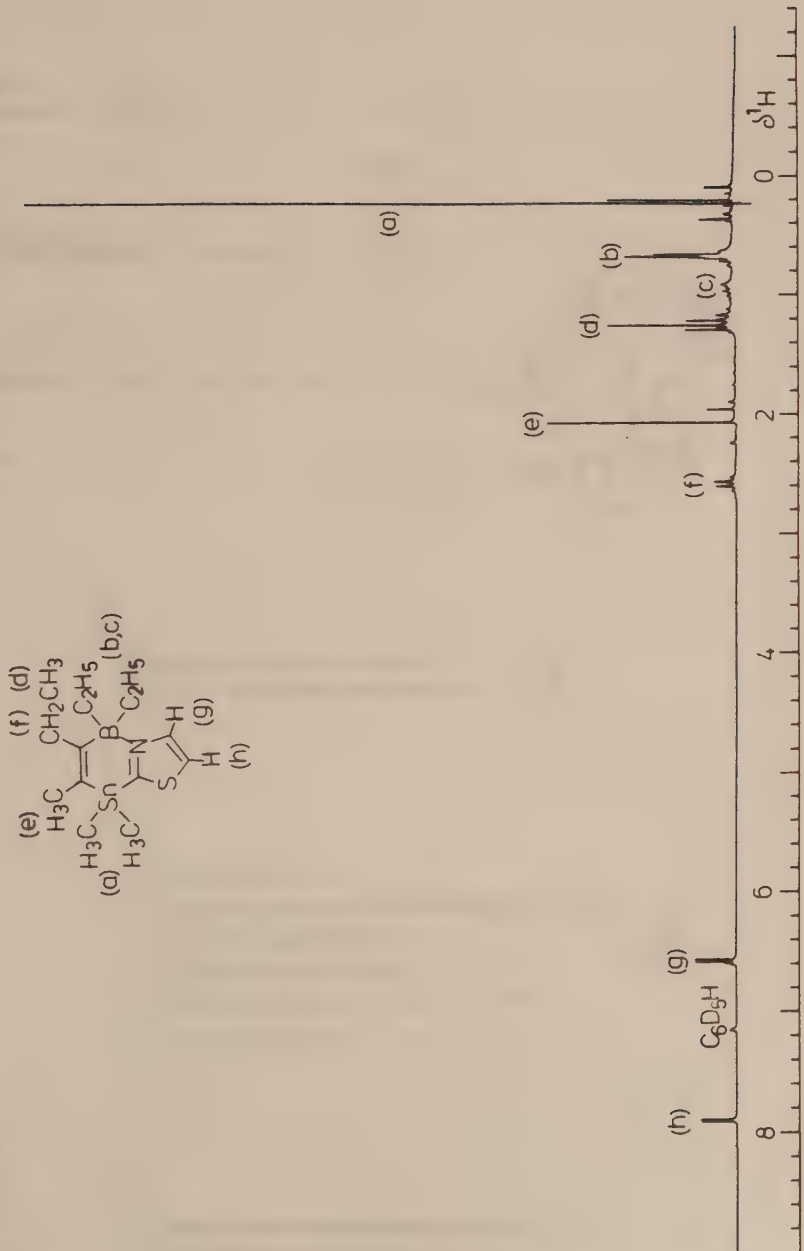
Auch die chemischen Verschiebungen der ¹H₃C-Sn lassen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die entstandenen Produkte zu. In den chiralen Borolen (23b und 23f) sowie in den Boratolen (33 und 44) sind die beiden H₃C-Sn Gruppen diastereotop. Es werden bei Raumtemperatur 2 unterschiedliche Resonanzsignale erhalten.

Wesentlich charakteristischer sind die verschiedenen Kopplungskonstanten ⁿJ(¹¹⁹Sn¹H) für die Zuordnung der Strukturen. ⁿJ(¹¹⁹Sn¹H) ist u. a. von der Anzahl elektronegativer Substituenten am Zinnatom und von der Polarisierbarkeit der "vermittelnden" SnC Bindungen abhängig. Dabei findet man für ²J(¹¹⁹Sn¹H) einen kleineren Effekt als für ³J(¹¹⁹Sn¹H).

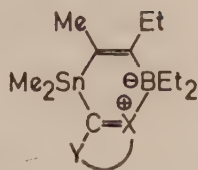
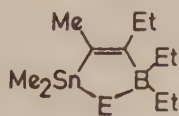
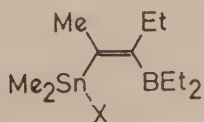
[#] So gelang es nicht die ¹H-Signale der Produktgemische aus den Organoborierungsreaktionen der Bis(alkinyl)stannane zuzuordnen.

^{*} nicht aufgelöste Kopplung ⁵J(¹H¹H)

Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 41c in C_6D_6 .



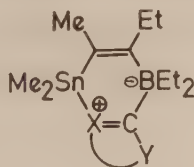
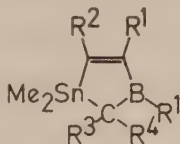
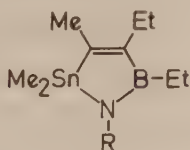
Typische Bereiche für $^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ sind:



E = NR^2R^3 PR_2 OR SR

$^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 48.0 - 52.0 48.0-52.0 60.4 50.0-52.0 50.0 - 55.0

$^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 48.0 - 73.2 77.0-84.0 84.0 84.0-86.0 78.0 67.0 - 71.5



$^2J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 54.0 - 57.5 52.8 - 54.0 51.6 - 54.9

$^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ 66.5 - 69.0 56.0 - 57.7 84.5 - 84.8

Aufschlußreiche Informationen können durch NMR-Untersuchungen bei variablen Temperaturen erhalten werden. Dabei waren vor allem folgende Fragen von großer Bedeutung:

- (i) die Konformation von Ringen,
- (ii) die Aktivierungsenergie für die Öffnung der koordinativen BN Bindung in den 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniaboraten,

- (iii) die Aktivierungsenergie für die Rotation um die

BN bzw. BC= Bindung in den chiralen Alkenylboranen.

Zur Klärung dieser Probleme wurden temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren in d_8 -Toluol bzw. CD_2Cl_2 aufgenommen. Die Bestimmung der freien Aktivierungsenergie für alle dynamischen Prozesse erfolgte über die Koaleszenzmethode (54) (vgl. 4.3).

^{11}B -NMR-Spektren

Wie bereits erwähnt, tragen die ^{11}B -NMR-Spektren entscheidend zur Aufklärung der Produkte bei. Dies liegt i) an dem großen, zur Verfügung stehenden Datenmaterial, (9, 55, 56) ii) an der hohen Empfindlichkeit des ^{11}B -Kerns für das NMR-Experiment und iii) der Einfachheit der erhaltenen ^{11}B -NMR-Spektren. Dadurch erscheint es auch naheliegend, ^{11}B -NMR-Spektren zur Reaktionskontrolle aufzunehmen. Die typischen Bereiche der chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und die Linienbreiten der gefundenen Resonanzsignale lassen in den meisten Fällen eine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen Edukten und Produkten zu. In den Linienbreiten der ^{11}B -Resonanzen stecken Informationen i) über die Koordinationszahl des ^{11}B -Atoms, ii) über die lokale Symmetrie am ^{11}B -Kern und iii) über die Molekülgröße durch die inverse Abhängigkeit der Halbhöhenbreite $h_{1/2}$ von der Relaxationszeit T_Q .

Der Quadrupol-Relaxationsmechanismus ist besonders effizient (T_Q ist kurz, dadurch schnelle Relaxation und große Linienbreiten)

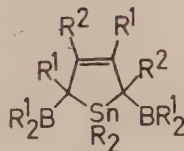
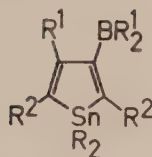
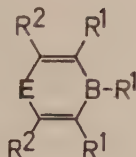
- i) in Verbindungen mit ^{11}B -Kernen in der KZ = 3,
- ii) bei großen Molekülen.

Dagegen ist die Relaxationszeit T_Q in Verbindungen mit Boratomen mit der KZ = 4 länger und es werden in der Regel schärfere Signale beobachtet.

Eine Diskussion der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte soll hier nicht erfolgen, da diese ausnahmslos in den erwarteten Bereichen liegen. Geringfügige Verschiebungen zu höheren Frequenzen werden durch die cis-Stellung der Boryl-Gruppe zum Stannyl-Rest verursacht.

Die typischen Bereiche der chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ für die erhaltenen Verbindungstypen sind im folgenden zusammen mit einigen Vergleichsdaten aufgeführt.

Typische $\delta^{11}\text{B}$ -Werte:



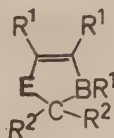
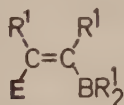
$\text{E} = \text{CH}_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{BR}^1 = \text{Me}$: 52.8 (56)

$\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$, " : 60.9 (56)

$\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{BR}^1 = \text{Alk}$: 60 - 73

80.0 - 90.0

70.0 - 74.0



$\text{R}^1 = \text{Alkyl}$: $\text{E} = \text{H}$: 75.7 (55)

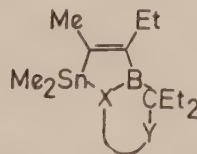
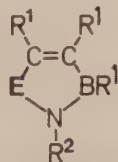
" : $\text{E} = \text{BR}_2$: 77.6 - 78.4 (55)

" : $\text{E} = \text{SiR}_3$: 80.0 - 83.0 (55)

" : $\text{E} = \text{SnR}_2\text{X}$: 81.0 - 84.0

67.1 - 72.0 (57) $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$

72.4 - 75.2 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{H}$

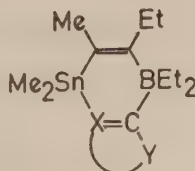
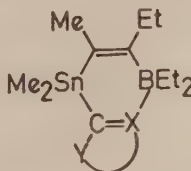
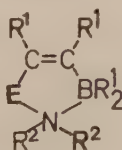


$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{BR}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl}$: $\text{E} = \text{CH}_2$: 38.5 - 41.0 (59)

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl}$: $\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$: 46.4 - 46.5 (56)

$\text{R}^1 = \text{Alkyl}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, Aryl : $\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$: 44.5 - 46.2

40.6 - 44.4



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alkyl}$, $\text{E} = \text{CH}_2$: 4.7 - 7.0 (58)

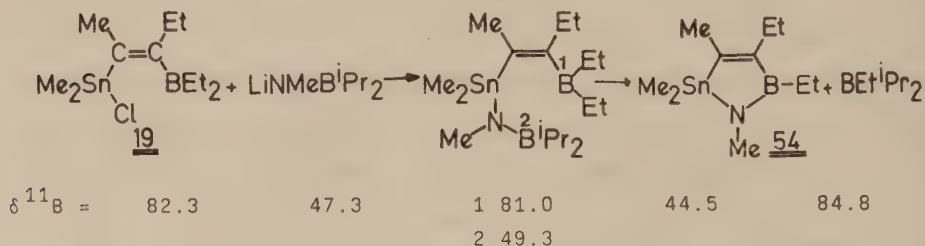
" , $\text{E} = \text{Me}_2\text{Sn}$: -0.8 - +6.7

-0.8 - +4.2

-11.9 - -9.0

Da viele Reaktionen nicht spontan verlaufen, kann mittels der ^{11}B -NMR-Spektroskopie die Produktbildung sehr gut beobachtet werden und somit qualitative Aussagen über Reaktionsgeschwindigkeiten und Zwischenprodukte gemacht werden.

Besonders gut läßt sich das am Beispiel der Bildung des 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborols 54 zeigen.



Sofort nach Erreichen von Raumtemperatur findet man im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung breite Resonanzsignale für Edukte, Zwischenstufe und Produkte. Nach 24h bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen und das ^{11}B -NMR-Spektrum enthält nur 2 Signale bei 84.8 und 44.5 ppm.

Auch bei den Umsetzungen von 19 mit Metallamiden, N-lithiierten und C-lithiierten Heteroaromaten bringen die ^{11}B -NMR-Spektren erste Hinweise auf die entstandenen Produkte. Die deutlichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von vergleichbaren Alkenyldialkylboranen ($\delta^{11}\text{B}$: 74.5 - 75.7), N-Azolyldiorganylboranen ($\delta^{11}\text{B}$: 54.8 - 58.7), Tetraorganoboraten ($\delta^{11}\text{B}$: -20.0 - -5.0) und Lewisbase-Triorgano-Borverbindungen ($\delta^{11}\text{B}$: -10.0 - +7.0) erweisen sich dabei von großem Vorteil. Die Verschiebung der ^{11}B -Resonanz zu niedrigeren Frequenzen i.Vgl. zu freien Triorganoboranden ist ein wichtiges Kriterium für die Stärke von σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

Bei schwachen Wechselwirkungen sind die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte temperatur-, lösungsmittel- und konzentrationsabhängig (wie z.B. für 49b). Außerdem spielt die Symmetrie der Ladungsverteilung weiterhin eine große Rolle. Für Tetraorganoborate werden schärfere ^{11}B -Resonanzen erhalten, als für die Lewisbase-Triorgano-Borverbindungen, bei gleicher Molekülgröße.

^{13}C -NMR-Spektren

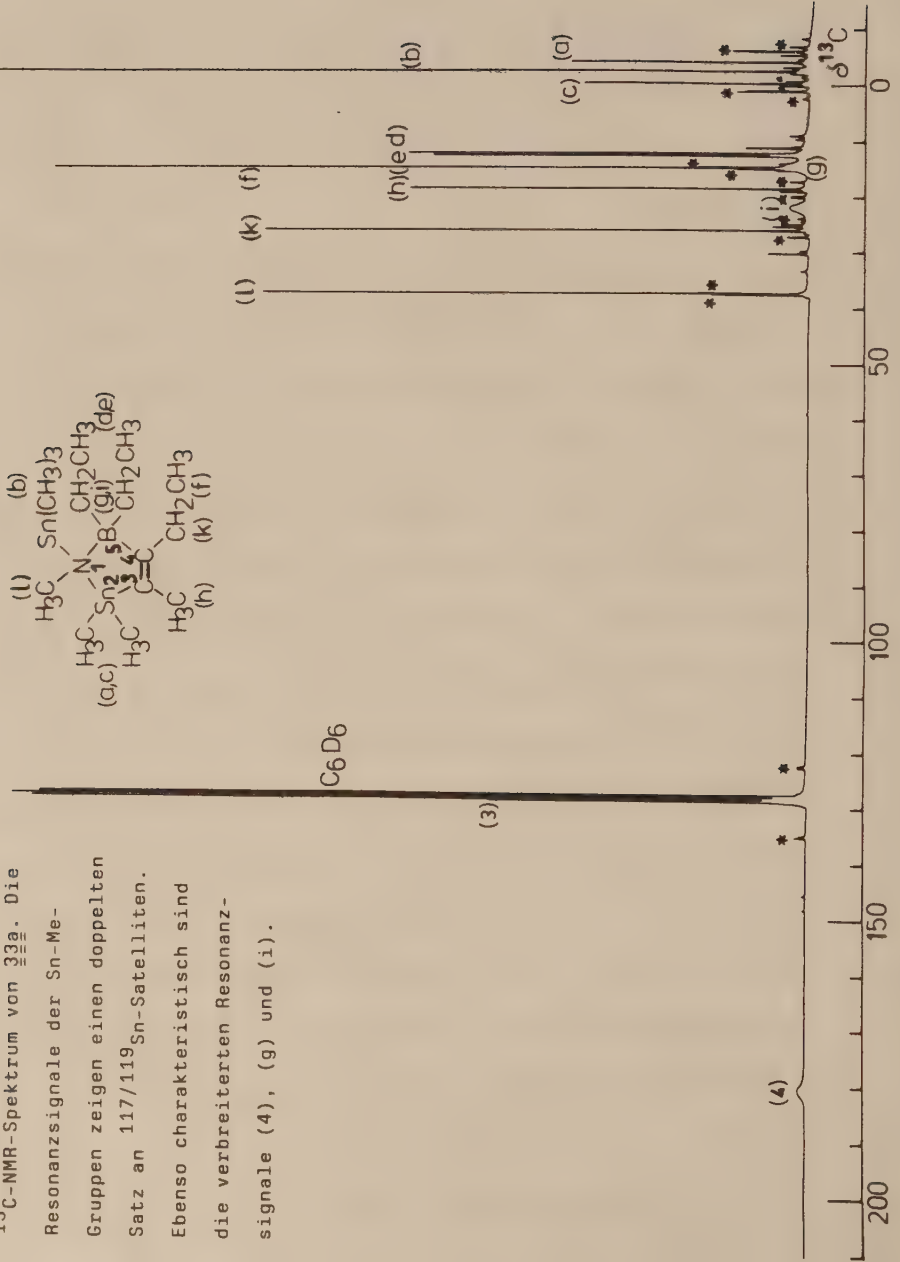
Chemische Verschiebungen

Die magnetische Abschirmung des ^{13}C -Kerns ist sehr empfindlich gegenüber geringen Änderungen in der Umgebung des Kohlenstoff-Atoms. Dadurch werden, bei ^1H -Entkopplung, i.Vgl. zu den ^1H -NMR-Experimenten übersichtlichere Spektren erhalten. Darüber hinaus stecken in den Kopplungen $^n\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^n\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ wichtige Informationen, die die Zuordnung der Signale erleichtern. Besonders charakteristisch sind dabei merklich verbreiterte ^{13}C -Resonanzsignale, die durch nicht aufgelöste Kopplungen $^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ auf eine unmittelbare Nachbarschaft von ^{13}C - und ^{11}B -Kern hinweisen. (55, 56) Auch das Auffinden von $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ -Satelliten in den Spektren gibt wichtige Hinweise zur Interpretation und erlaubt, durch die Größe von $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ Rückschlüsse auf die Struktur und die Bindungsverhältnisse (vgl. Abbildung 21).

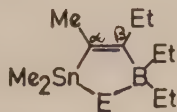
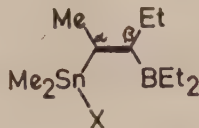
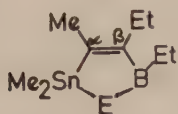
Die chemischen Verschiebungen der Alken-Kohlenstoffe lassen ebenfalls eine gute Unterscheidung zwischen den verschiedenen Molekülstrukturen (offenkettig, Fünf- oder Sechsring) bzw. zwischen den Borolen und Boratolen zu.

Abbildung 21:

^{13}C -NMR-Spektrum von 33a. Die Resonanzsignale der Sn-Me-Gruppen zeigen einen doppelten Satz an 117/119 Sn-Satelliten. Ebenso charakteristisch sind die verbreiterten Resonanzsignale (4), (g) und (i).



In den Borolen ist die Abschirmung des $\text{Sn}-^{13}\text{C}$ -Kerns deutlich schlechter als in den 2-Stannyl-3-boryl-2-penten und den Boratolen.



$\delta^{13}\text{C}_\alpha$: 148.2 - 158.9

130.2 - 138.7

126.6 - 131.7

$\delta^{13}\text{C}_\beta$: 160.6 - 173.7

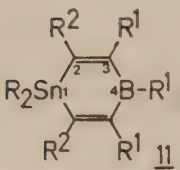
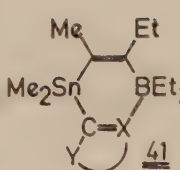
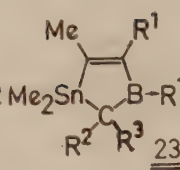
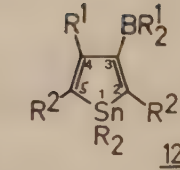
163.2 - 171.0

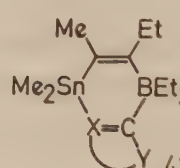
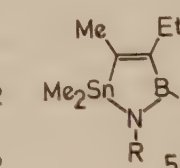
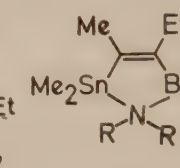
177.2 - 182.8

Dies ist i) eine Folge der elektronischen Einflüsse der substituenten E bzw. X, ii) der Bindungswinkel am Zinnatom (für $^{13}\text{C}_\alpha$) und iii) der unterschiedlichen Größe der BC- π -Wechselwirkungen (für $^{13}\text{C}_\beta$).

Weniger aussagekräftig sind die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen am Zinnatom, da diese einen großen Bereich überstreichen (+1.4 bis -11.0). Für 23 und 44 sind die beiden Methylgruppen am Zinnatom durch die Chiralität dieser Verbindungen (bei $\text{R}^3 = \text{R}^4$) diastereotop und es resultieren 2 verschiedene Resonanzsignale.

Allgemein läßt sich jedoch sagen, daß die $^{13}\text{C}_{\text{SnMe}}$ -Resonanzen in Verbindungen mit 4 Organylgruppen am Zinn (11, 12, 23, 41, 37) zu tieferen Frequenzen verschoben sind, als in den Triorgano-Zinn-Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff-, Schwefel- und Selenverbindungen.

			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnMe}}$: -10.1 - -10.9	-8.0 - -9.6	-6.0 - -10.4	-8.05 - -9.6
$\delta^{13}\text{C}_{=\text{CMe}}$: 21.0	21.2 - 21.3	19.9 - 20.8	17.5

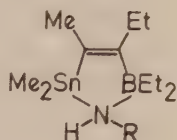
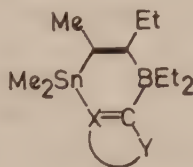
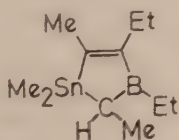
		
$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnMe}}$: -3.5 - -4.7	-5.2 - -7.1	+1.4 - -6.1
$\delta^{13}\text{C}_{=\text{CMe}}$: 19.9 - 20.5	18.6 - 19.7	17.7 - 18.8

Einen entgegengesetzt gerichteten Trend findet man für die Methylsubstituenten an der C=C Doppelbindung.

Bei den sechsgliedrigen Heterocyclen (11, 41, 42) liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale für die =C-C₂H₅ Gruppe im typischen Bereich von 25.0 - 26.3 ppm (-CH₂-) und 14.2 - 15.6 ppm (-CH₃). In den Borolen 23 und 43 sind die ^{13}C -Resonanzen für die -CH₂-Gruppe geringfügig zu tieferen Frequenzen verschoben ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2}$: 23.2 - 23.6 ppm) im Vergleich zu den Lewisbase-Triorganoborverbindungen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2}$: 24.2 - 26.4).

Für die BC-Kohlenstoffatome der BR¹-Gruppen werden ebenfalls breite Resonanzsignale im "Alkyl"-Bereich erhalten. Dabei zeigt sich eine starke Abhängigkeit von $\delta^{13}\text{C}_{\text{B-R}}$ i) von der Koordinationszahl des ¹¹B-Kerns (KZ = 3 oder KZ = 4),

- ii) von der Lewisbase, die am Boratom koordiniert ist und
 iii) von der Ringgröße (Fünf- oder Sechsring).

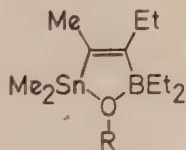
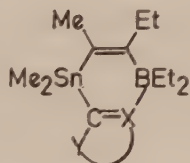
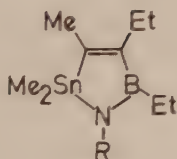


$\delta^{13}\text{C}_{\text{B-CH}_2}$:

13.7

23.9 - 25.0

12.6 - 17.2



$\delta^{13}\text{C}_{\text{B-CH}_2}$:

8.1 - 10.0

18.8 - 19.8

17.6 - 18.3

Ein großer Teil dieser Effekte auf die Abschirmung der direkt am Bor gebundenen Alkylkohlenstoffatome kann auf pp(π)-Wechselwirkungen - entweder zwischen B-X (X = N, O usw.) oder zwischen B-C= - zurückgeführt werden.⁽⁶⁰⁾

Kopplungskonstanten

$^n\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$

Die Kopplungen $^n\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ lassen sich leicht aus den $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -gekoppelten NMR-Spektren erhalten. Infolge von Signalüberlappungen und relativ gleichbleibenden Größen von $^n\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ ist der Resonanzbereich der Alkylsubstituenten (von 9 bis 25 ppm) weniger übersichtlich und informativ. Auch die Kopplungen $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H})$ der Me_2Sn -Gruppe zeigen ziemlich konstante Werte (ca. 131 Hz). Für die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen

in den heteroaromatischen Systemen (41, 42 und 43) trägt die Größe von $^1J(^{13}C^1H)$ jedoch entscheidend bei.

$^1J(^{13}C^{11}B)$

Durch die schnelle Quadrupolrelaxation des dreibindigen Bors, ist $^1J(^{13}C^{11}B)$ meist nicht direkt zu beobachten. Es resultieren breite ^{13}C -Signale durch unvollständige Ausmittelung von $^1J(^{13}C^{11}B)$. In Verbindungen mit 4-fach koordinierten Boratomen ist die Quadrupolrelaxation langsamer, so daß durch $^1J(^{13}C^{11}B)$ die ^{13}C -Resonanzen z.T. als intensitätsschwache, verbreiterte Quartetts erhalten werden. Die Größe von $^1J(=^{13}C^{11}B)$ liegt dabei im Bereich von 60 - 70 Hz.

$^nJ(^{119}Sn^{13}C)$

Eine wertvolle Hilfe zur Interpretation von ^{13}C -NMR-Spektren und Diskussion von Bindungsverhältnissen sind die $^{117/119}Sn$ -Satelliten am Fuß der ^{13}C -Resonanzsignale.

Dabei können Kopplungen bis über 4 Bindungen beobachtet werden.

$|^1J(^{119}Sn^{13}C)_{Me}|$ ist im allgemeinen kleiner als $|^1J(^{119}Sn^{13}C=)|$ ($|^1J(^{119}Sn^{13}C)_{Me}| = 261.7 - 355.1$ Hz i.Vgl. $|^1J(^{119}Sn^{13}C=)| = 423.5 - 695.3$ Hz). Dabei zeichnet sich innerhalb einer Verbindungsklasse folgender Trend ab: bei großer Kopplung $|^1J(^{119}Sn^{13}C)_{Me}|$ ist $|^1J(^{119}Sn^{13}C=)|$ kleiner und umgekehrt.

Die großen Unterschiede in $^1J(^{119}Sn^{13}C)_{Me}$ und $^1J(^{119}Sn^{13}C=)$ zwischen den verschiedenen Verbindungstypen reflektieren die unterschiedlichen elektronischen und strukturellen Einflüsse auf diese Parameter. $^1J(^{119}Sn^{13}C)$ ist abhängig von der Polarisierbarkeit des ^{119}Sn -Kerns

und somit

- i) von der Anzahl an elektronegativen Substituenten,
- ii) von den Bindungswinkeln am Zinnatom in cyclischen Verbindungen (dieser Faktor hat vor allem Einfluß auf die exocyclische Kopplungskonstante $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$) und
- iii) von der Anzahl an ungesättigten Systemen, die am Zinnatom gebunden sind.

Auch in den Werten der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{CH}_3}$ (50.9 - 144.6 Hz) und $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{CH}_2}$ (78.0 - 119.4 Hz) spiegeln sich die Einflüsse der obengenannten Faktoren wider. In fast allen untersuchten Verbindungen ist $|^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{CH}_3}| > |^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{CH}_2}|$. (Zum Vergleich und Diskussion dieser Werte im Hinblick auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse siehe 4.3).

In vielen Fällen war es auch möglich, eine Kopplung über 4 Bindungen zu den Methylgruppen des Ethylsubstituenten an der C=C Doppelbindung zu beobachten. Die Werte für $^4J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ befinden sich in einem Bereich von 5.6 - 18.0 Hz.

Durch die Signalbreite des ^{11}B -gebundenen Alken-Kohlenstoffatoms konnten die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten zur Bestimmung von $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in den meisten Fällen nicht gefunden werden. Bei ^{11}B -Entkopplung oder größerer ^{13}C -Signalschärfe (vgl. $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$) werden für $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ Werte zwischen 40.7 - 100 Hz erhalten.

In den 1,2-Dihydro-1,3-stannaborolen 23 schwankt die Größe von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{SnCB}}$ zwischen 118.0 und 152.0 Hz. Auch die Werte für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{C=NB}}$ in 41 sind überraschend klein (192.0 - 354.0 Hz). (Eine Diskussion dieser Werte anhand von Vergleichsverbindungen erfolgt in 5.1).

^{119}Sn -NMR-Spektren

Zusammen mit den ^{11}B -NMR-Spektren liefern die ^{119}Sn -NMR-Daten schnelle Informationen über die Art der entstandenen Produkte. Da die Aufnahme der ^{119}Sn -Resonanzen im Gegensatz zu ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren in Gegenwart gewöhnlicher Lösungsmittel nicht gestört wird, können bereits Reaktionslösungen bequem untersucht werden. Zudem existiert eine Fülle an Vergleichsdaten, die die Zuordnung der ^{119}Sn -Resonanzen erleichtern und Voraussagen über die ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen erlauben. Sind mehrere Zinn-Atome im Molekül, liefern Satelliten-Signale vom AX-Typ ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn})$) oder AB-Typ ($^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{119}\text{Sn})$) zusätzliche Informationen. Bei scharfen ^{119}Sn -Resonanzsignalen, einer guten digitalen Auflösung und S/N-Verhältnis können z.B. auch ^{13}C -Satelliten beobachtet werden, die die Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopeneffekte für die Abschirmung des ^{119}Sn -Kerns ermöglichen. (64)

Erschwert werden die Messungen des ^{119}Sn -Kerns durch $\gamma^{119}\text{Sn} \ll 0$. Dies bedingt, bei effizienter Dipol-Dipol-Relaxation ($T_1^{\text{DD}}^{\text{Sn}}$) und ^1H -Entkopplung einen negativen NOE ($n_{\text{max.}} = -1.34$). Unter Umständen werden dadurch, je nach Größe des NOE's "Null-Signale" bzw. invertierte Signale erhalten. In Substanzgemischen sind die Signalintensitäten nicht mehr vergleichbar. Deswegen erscheint es ratsam, die ^{119}Sn -NMR-Spektren unter NOE-Unterdrückung (inverse gated decoupling) aufzunehmen. Von großer Bedeutung für den ^{119}Sn -Kern ist auch die Relaxation über Spin-Rotation-Wechselwirkungen (T_1^{SR}), die besonders bei kleineren oder beweglicheren Molekülen eine Rolle spielt. (61)

Breite Resonanzsignale können auch erhalten werden, wenn Kopplungen zu benachbarten Quadrupolkernen bestehen. Dadurch

ist z.B. eine leichte Unterscheidung zwischen den Z- und E-Isomeren der 1-Stannyl-2-borylalkene möglich ($^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})_{\text{trans}} > ^3J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})_{\text{cis}}$ und dadurch breitere ^{119}Sn -Resonanzsignale in den E-Isomeren).⁽⁶⁵⁾

Zum großen Bereich der ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen tragen nicht nur Art und Anzahl elektronegativer Substituenten bei, sondern die unterschiedlichen Strukturtypen und Ringgrößen.

Somit wird die Abschirmung des ^{119}Sn -Kerns in Organozinnverbindungen hauptsächlich durch folgende Faktoren bestimmt [#]:

- i) Änderung der Bindungswinkel &;
- ii) Anzahl an ungesättigten Systemen in der Nachbarschaft vom ^{119}Sn -Kern §;
- iii) Einflüsse von den verschiedenen Resten, die direkt am Zinnatom gebunden sind;
- iv) Substituenten an der Doppelbindung.

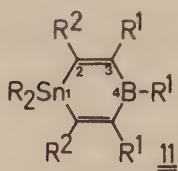
Dadurch ist z.B. eine schnelle Unterscheidung zwischen den verschiedenen Ringgrößen (bei gleicher Art der Substituenten am Zinn) bzw. zwischen offenkettigen und Ringstrukturen möglich.

[#] Vgl. Literatur (61) und (66) - (71).

& Diese Effekte auf $\delta^{119}\text{Sn}$ lassen sich vereinfacht durch die absolute Zunahme des paramagnetischen Terms $\sigma_{\text{AA}}^{\text{p}}$ bei zunehmender Störung der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung erklären.

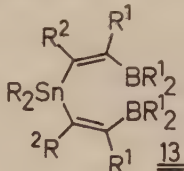
§ Die Abschirmung nimmt ab (Verschiebung zu höheren Frequenzen) je weniger Doppelbindungen dem Zinnatom benachbart sind.

Für die hier untersuchten Verbindungen läßt sich allgemein sagen, daß die Abschirmung in der Reihe Fünfring < offenkettig < Sechsring zunimmt.



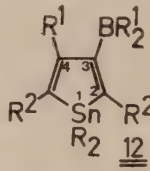
$\delta^{119}\text{Sn}$ R = R² = Me, R¹ = ⁱBu

-135.5



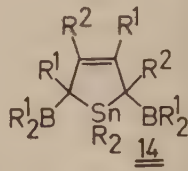
R = R² = Me, R¹ = ⁱBu

-88.3



R = R² = Me, R¹ = ⁱBu

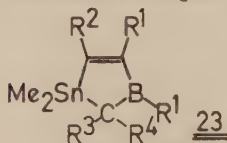
+4.6



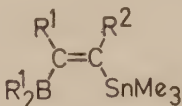
R = R² = Me, R¹ = Et

+55.0

Die deutliche Verschiebung der ¹¹⁹Sn-Resonanz in 12 zu tieferen Frequenzen i.Vgl. zu 14 ist eine Folge der beiden, dem Zinnatom benachbarten Doppelbindungen. Auch im 1,2-Dihydro-1,3-stannaborol 23 liegen die ¹¹⁹Sn-Resonanzen bei für Alkenylzinnverbindungen vergleichsweise hohen Frequenzen.



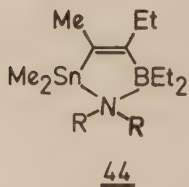
$\delta^{119}\text{Sn}$ -2.2 bis +8.6



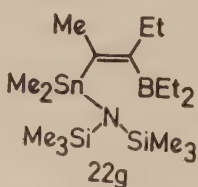
-54.6 bis -48.0 (61)

Dieser Abschirmungsverlust kann als Folge einer sehr verzerrten tetraedrischen Umgebung des Zinnatoms angesehen werden.

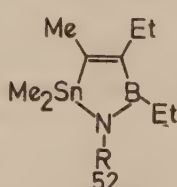
Eine starke Entschirmung des ¹¹⁹Sn-Kerns und damit eine signifikante Verschiebung zu höheren Frequenzen i.Vgl. zu Aminostannanen ($\delta^{119}\text{Sn}$: +30.8 bis +75.5 (61)) wird auch für die 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole 22 und 44 beobachtet.



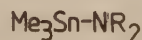
$\delta^{119}\text{Sn}$: +116.0 bis 131.8



-13.0



+73.2 bis 95.8

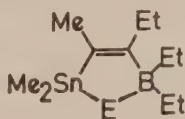


+30.8 bis 75.5 (61)

Dieser Effekt, verursacht durch den Onium-Charakter des Stickstoffatoms hat seine Ursachen in dem Abzug von σ -Elektronendichte aus der Sn-N Bindung und damit in einer Änderung der Bindungspolarität. Aus den Werten für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ geht außerdem hervor, daß die Bindungswinkel am Zinnatom in den Fünfringstrukturen 22, 23 und 44 stark verzerrt sind.

In 52 und 54 liegen die ^{119}Sn -Resonanzen bei etwas höheren Frequenzen, wie aus dem abschirmenden Einfluß der am Zinn gebundenen C=C Doppelbindungen und dem entschirmenden Einfluß des fünfgliedrigen Ringsystems auf $\delta^{119}\text{Sn}$ zu erwarten ist. Auch dieser Effekt muß auf Änderungen in den endo- und exocyclischen Bindungswinkeln zurückzuführen sein.

In den Sauerstoff- und Schwefeladdukten liegen die ^{119}Sn -Resonanzen ebenfalls bei sehr viel höheren Frequenzen als in den Vergleichsverbindungen.



$\text{Me}_3\text{SnOR}: \delta^{119}\text{Sn} = +91 \text{ bis } +110.6$ $\text{E} = \text{OR}: \delta^{119}\text{Sn} = +153.0 \text{ bis } +165.3$

$\text{Me}_3\text{SnSMe}: \delta^{119}\text{Sn} = +90.0$ $\text{E} = \text{SMe}: \delta^{119}\text{Sn} = +142.0$

$\text{Me}_3\text{SnPPh}_2: \delta^{119}\text{Sn} = -3.0$ $\text{E} = \text{PPh}_2: \delta^{119}\text{Sn} = +19.8$

Daten für die Me_3SnX -Verbindungen aus Literatur (61).

Im Ph_2P -Addukt ist dieser Effekt für $\delta^{119}\text{Sn}$ nicht so drastisch.

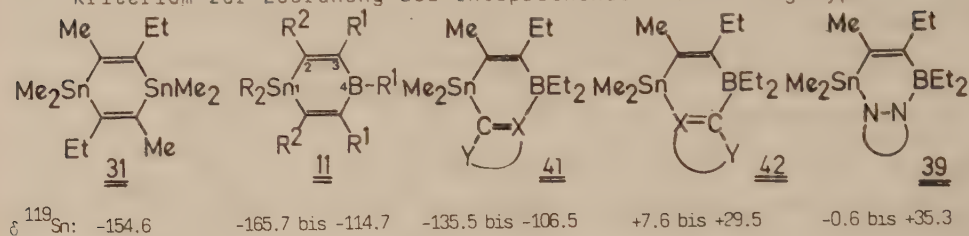
Dagegen zeigt eine relativ kleine Kopplung $^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$

(84 Hz i. Vgl. $\text{Me}_3\text{SnPPh}_2: ^1J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P}) = +586 \text{ Hz}$), daß das

freie Elektronenpaar des Phosphors in die BP Koordination einbezogen ist.

Auch in der Reihe der gefundenen sechsgliedrigen Heterocyclen ist die Lage der ^{119}Sn -Resonanzen ein aussagekräftiges

Kriterium zur Zuordnung des entsprechenden Verbindungstyps.



Erwartungsgemäß liegen dabei die ^{119}Sn -Resonanzen für die stickstoffhaltigen Heterocyclen 42 und 39 bei wesentlich höheren Frequenzen, eine Folge i) des Stickstoff-Substituenten und ii) der positiven Partialladung in der Nachbarschaft des Zinnatoms.

4.3 Diskussion der NMR-Daten

Durch die Fülle an Datenmaterial, das sowohl aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wie auch durch Messungen bei variabler Temperatur erhalten wurde, sollte es möglich sein, nähere Informationen über das dynamische Verhalten der gefundenen Ringstrukturen und über die Bindungsverhältnisse zu bekommen.

4.3.1 Dynamische NMR (DNMR) Untersuchungen

Bei den durchgeführten DNMR Messungen standen Fragen nach Konformation und Bindungsstärke im Vordergrund. Im Fall der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole muß zwischen verschiedenen Prozessen differenziert werden:

i) Inversion am Stickstoff- oder Boratom nach Öffnung der der N-B Bindung, und

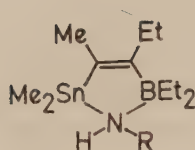
ii) Ringinversion am Zinn-, Stickstoff- oder Boratom.

Die leichte Öffnung der N $\rightarrow$ B Bindung ist zu erwarten, wenn sperrige Substituenten am Stickstoff gebunden sind oder wenn die Basizität des Stickstoffs durch geeignete Substituenten (z.B. Arylgruppen) abgesenkt wird.

Aus den ^1H -DNMR Spektren der Verbindungen 44b und 51a werden die folgenden $\Delta G^\ddagger_{(\text{coal.})}$ -Werte ($\delta\nu$ der Me_2Sn -Gruppe) erhalten * :

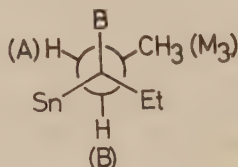
$$\Delta G^\ddagger_{(\text{coal.})} = 1.914 \cdot 10^{-2} \cdot T_{(\text{coal})} \left[9.972 + \lg \frac{T_{(\text{coal})}}{\delta\nu} \right] \quad [\text{kJ/M}] \quad (54)$$

Allgemeine Literatur zur Lösung dynamischer NMR-Probleme:
(54, 115 - 117)

	(B-N) $\Delta G^\ddagger_{(\text{coal})}$ [kJ/M]	$T_{(\text{coal})}$ [°K]
R = Me <u>44b</u>	84.5 $\pm$ 1	388
R = C ₆ H ₄ -o-CF ₃ <u>51a</u>	54.0 $\pm$ 1	288

Die Werte entsprechen den Erwartungen, da hier der Substituenteneinfluß auf die Stärke der koordinativen N-B Bindung zum Tragen kommt.

In 22b besteht die Möglichkeit, erfolgreich zwischen den beiden erwähnten dynamischen Prozessen zu unterscheiden. Im ¹H-DNMR Spektrum müssen die NCH₂-Protonen Teil eines ABM₃-Spinsystems sein, wenn der N-B Bindungsbruch langsam erfolgt, relativ zur NMR-Zeitskala, wie die Projektion zeigt. Dies wird unterhalb 0°C beobachtet. Eine Analyse bezüglich $\Delta G^\ddagger$ wurde in Anbetracht des komplexen Spinsystems nicht vorgenommen.



Im ¹³C {¹H} DNMR Spektrum hingegen wird hierdurch keine Aufspaltung der ¹³C-Resonanzen, z.B. für die SnMe₂-, NEt₂-Gruppen bewirkt. Eine Aufspaltung dieser Resonanzen erfolgt erst bei langsamer (bezüglich der NMR-Zeitskala) Ringinversion. So wurde bei -75°C in 22b die Koaleszenz der ¹³C (SnMe)-Resonanzen gefunden.

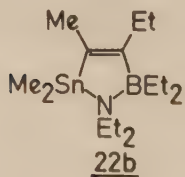
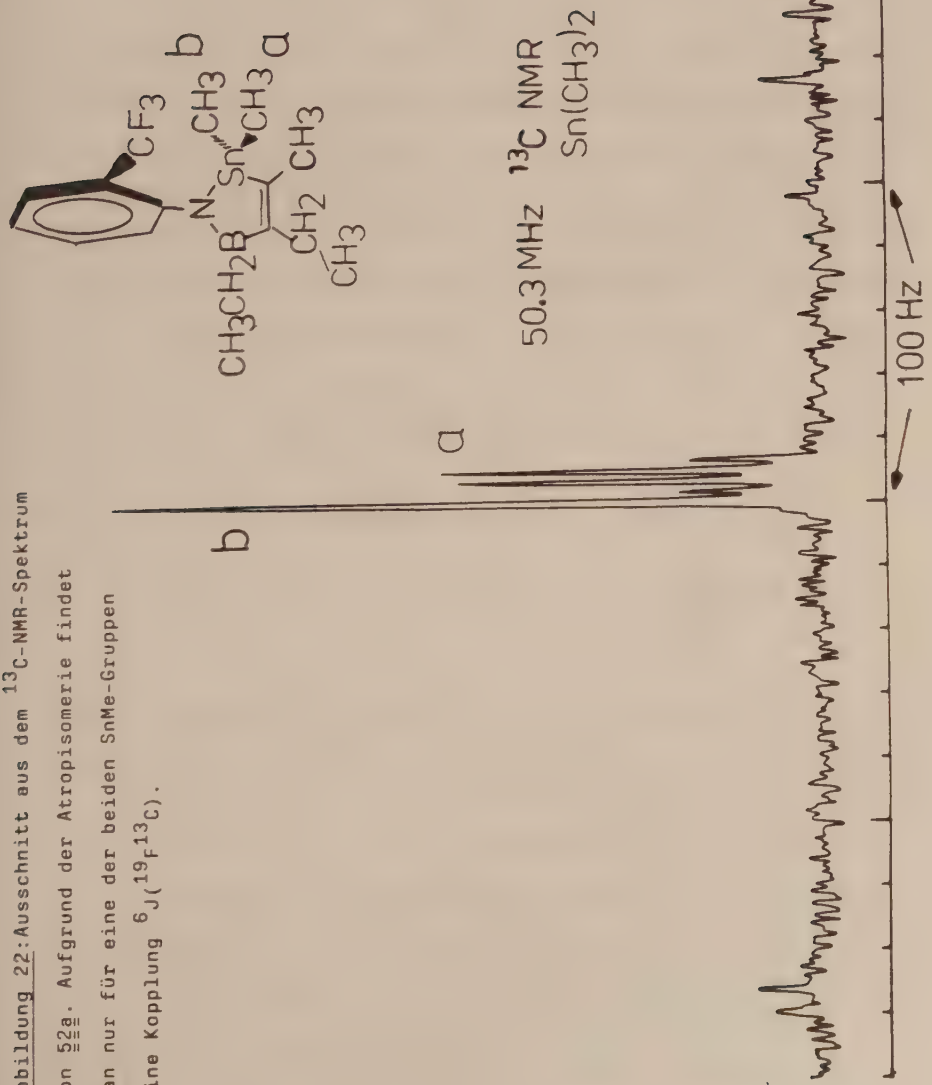
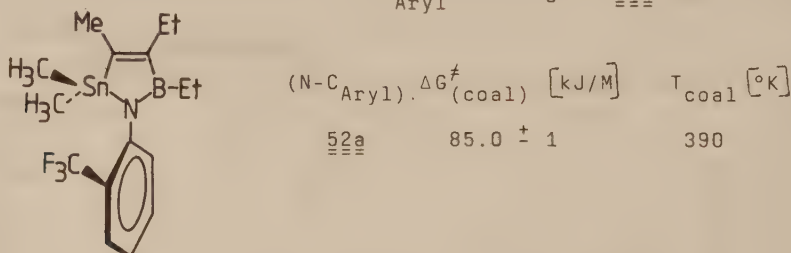
	(Ringinversion) $\Delta G^\ddagger_{(\text{coal})}$ [kJ/M]	$T_{(\text{coal})}$ [°K]
<u>22b</u>	38.1 $\pm$ 0.5	198

Abbildung 22: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von 52a. Aufgrund der Atropisomerie findet man nur für eine der beiden SnMe-Gruppen eine Kopplung $^6J(^{19}\text{F}^{13}\text{C})$.



In 51a wäre noch ein weiterer dynamischer Prozess für die NMR Spektroskopie zu berücksichtigen, nämlich die gehinderte Rotation um die N-C_(Aryl)-Bindung. Da dies unter den Meßbedingungen nicht beobachtet wurde, war es zunächst überraschend, daß beim Thermolyseprodukt von 51a, in 52a, die Rotationshinderung in den ¹H- und ¹³C-DNMR Spektren leicht nachzuweisen ist. Bei Raumtemperatur sind die ¹H-, ¹³C-Resonanzen der SnMe₂-Gruppe aufgespalten, wobei es zu "through space" Kopplungen * (72) J(¹⁹F¹H) bzw. J(¹⁹F¹³C) kommt (vgl. Abb. 18). Es liegen demnach Atropisomere vor. Derartige Phänomene wurden bei Bor-Stickstoff Verbindungen bisher selten beobachtet.[#] In 52a sind gegenüber 51a die N-C_{Aryl} und die N-Sn, N-B Bindungen verkürzt, worauf die höhere Aktivierungsenergie für die Rotation um die N-C_{Aryl} Bindung in 52a beruht.

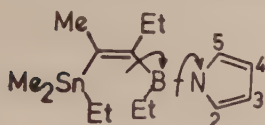


In den Azolyboranen 37a, 37b (vgl. 3.2.6) begegnen wir erneut der planaren Chiralität, jetzt jedoch infolge Hinderung der Rotation um die B-C(sp²)-Bindung. Hinzu kommt die gehinderte Rotation um die B-N Bindung, wodurch die Verbindungen 37a und 37b mit entsprechend substituierten 1,3-Butadienen (Ersatz der C=C durch die B-N Einheit) zu vergleichen sind. Für solche 1,3-Butadiene wird ebenfalls langsame Rotation

* Räumliche Nachbarschaft der CF₃-Gruppe zu einer der beiden SnMe-Gruppen.

[#] vgl. Lit. (134,135) (allgemein); Lit. (107) Bor-Stickstoff-Verbindungen.

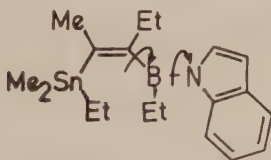
(NMR-Zeitskala) um die $=C(2)-C(3)=$ Bindung gefunden.



<u>37a</u>	$\Delta G^\ddagger_{(\text{coal})} [\text{kJ/M}]$	$T_{(\text{coal})} [^\circ\text{K}]$
(B-C)	58.1 ± 1	268
(B-N)	64.0 ± 1	313

Die SnMe-Gruppen sind diastereotop, solange die Rotation um die $B-C(sp^2)$ Bindung hinreichend langsam ist. Die Rotation um die B-N Bindung kann anhand der $^{13}\text{C}_{(2,5)}$ und $^{13}\text{C}_{(3,4)}$ Resonanzen gut verfolgt werden. Die gleiche Information steckt auch in den komplexen ^1H -NMR Spektren für die $^1\text{H}_{(2,3,4,5)}$ Resonanzen.

In dem Indolylboran 37b



liegen aufgrund der B-N Rotationshinderung Diastereomere vor (kenntlich an den ^1H und ^{13}C (SnMe) Resonanzen 2:1:1 bei tiefer Temperatur und 2 ^{119}Sn Resonanzen, $\delta^{119}\text{Sn} = -41.0, -40.1$, die oberhalb 80°C koaleszieren). Alle ^1H - und ^{13}C -DNMR Spektren sind deshalb schwieriger zu analysieren.

4.3.2 Diskussion der Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$

Die Schwankungen der gefundenen Werte $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ in den verschiedenen Produkten zeigen die große Abhängigkeit dieser Parameter von der räumlichen und elektronischen Umgebung des ^{119}Sn -Kerns an. Dabei gilt es folgende Faktoren zu separieren:

- i) bei Tetraorganylstannanen: Einflüsse der Hybridisierung der direkt gebundenen Kohlenstoffatome (sp^3 , sp^2 , sp) und des sterischen Anspruchs der Organylsubstituenten;
- ii) Änderung der Bindungspolarität, -winkel und -längen bei Einführung elektronegativer Substituenten, und
- iii) Änderungen von Interplanarwinkeln und Bindungswinkeln bei offenkettigen oder cyclischen Verbindungen (auch zur Unterscheidung zwischen Fünf- und Sechsringen).

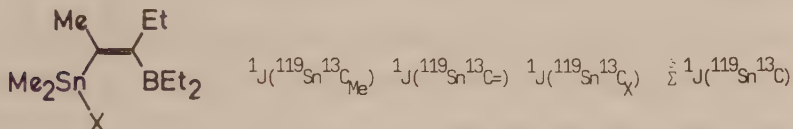
Der Einfluß der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoffatome zeigt sich in der folgenden Reihe #:

		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$\Sigma^4 ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$
$\text{Me}_3\text{Sn}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$	(sp^3)	320.8	374.2	1336.3
$\text{Me}_3\text{Sn}-\underline{\text{CH}}=\text{CHMe}$ <u>cis</u>	(sp^2)	346.9	464.6	1505.3
$\text{Me}_3\text{Sn}-\underline{\text{CH}}=\text{CHMe}$ <u>trans</u>	(sp^2)	352.0	478.4	1534.4
$\text{Me}_3\text{Sn}-\underline{\text{C}}=\text{C}-\text{Me}$	(sp)	404.1	502.9	1715.2

Für die deutlichen Unterschiede in den Werten für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und der Summe aus $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ besteht jedoch keine einfache Beziehung mit der Zunahme des s-Charakters des, vom Kohlenstoff zur Sn-C Bindung verwendeten Hybrid-Orbitals.^(62, 73 - 75)

Alle Werte aus Lit. (61).

Um Aussagen über Substituenteneffekte auf $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ zu ermöglichen, wurde in den 2-Trimethylstannyl-3-diethylboryl-2-penten ein Methylrest am Zinnatom durch X ersetzt und die folgende Reihe an vergleichbaren Verbindungen erhalten:



X = 3-Thienyl	340.4	568.3	411.0	1660.1
Me	317.9	540.0	317.9	1493.7
^t Bu	277.0	478.5	417.0	1449.5
9-Fluorenyl	312.0	523.6	204.8	1352.4
N(SiMe ₃) ₂	355.7	625.6	-	1337.0
Cl	345.0	611.0	-	1301.0
Br	335.0	-	-	-
H	331.0	553.4	-	1215.4
SeMe	289.6	578.0	-	1157.2

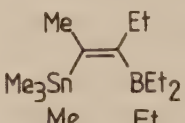
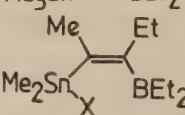
Dabei zeigt sich, daß nicht nur Elektronegativitätsunterschiede eine große Rolle spielen, sondern auch der sterische Anspruch des X-Substituenten. So führt z.B. die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Substituenten (z.B. X = ^tBu, 9-Fluorenyl ^{\$}) zu einer absoluten Abnahme in $\Sigma {}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (i.Vgl. zu X = Me), entsprechend der Änderung in den SnC Bindungen und CSnC Bindungswinkeln (sterisch bedingte Rehybridisierung am Sn).

^{\$} Der kleine Wert für ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{X}}$ (204.8 Hz) kann durch σ - π -Konjugation (wie auch in den Benzyl- und Allylderivaten) erklärt werden. (61)

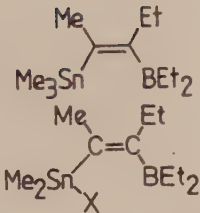
Mit steigender Elektronegativität in der Reihe $X = \text{Me} < \text{H} < 3\text{-Thienyl} < \text{Cl}$ nehmen auch die Werte für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ zu. Dies paßt zu dem Konzept der Rehybridisierung ⁽⁷⁶⁾ am Zinnatom (Änderung der Valenzwinkel und der Bindungslängen zu den SnMe Gruppen). Bei zunehmender Elektronegativität der Reste X erfolgt demnach eine Abnahme der Valenzwinkel CSnX und eine Aufweitung der Bindungswinkel CSnC zu den übrigen Substituenten und damit eine Umverteilung der s-Elektronendichte in Richtung der übrigen Bindungspartner.

Ob die Einflüsse der Substituenten X jedoch hauptsächlich sterischer Natur sind oder auf Elektronegativitätsunterschieden aufbauen, soll durch einen Vergleich von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ zwischen $\text{Me}_4\text{Sn}/\text{Me}_3\text{SnX}$ und $\text{Me}_3\text{Sn}-(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Et})-\text{BEt}_2/$
 $\text{Me}_2(\text{X})\text{Sn}-(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Et})-\text{BEt}_2$ geklärt werden. Als Sonde dafür dienen $\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $\sum^3\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$.

$X = \text{tBu}$

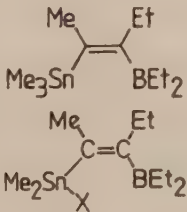
	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$
Me_4Sn	338 Hz		318 Hz	540 Hz
$\text{Me}_3\text{Sn-X}$	296 Hz		277 Hz	478.5 Hz
	$\Delta J = 42 \text{ Hz}$		$\Delta J = 41 \text{ Hz}$	61.5 Hz
	$\sum^3 = 126 \text{ Hz}$			$\sum^3 = 143.5 \text{ Hz}$

Während sich die Werte von $\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ in den beiden unterschiedlichen Systemen kaum unterscheiden, findet man für $\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ und damit auch für $\sum^3\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ sehr große Differenzen. Da Elektronegativitätsunterschiede hier keine bedeutende Rolle spielen können, muß die große sterische Belastung verantwortlich sein.

$X = H$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$
Me_4Sn	338 Hz		318 Hz	540 Hz
$\text{Me}_3\text{Sn-X}$	352 Hz		331 Hz	553.4 Hz
$\Delta J = 14 \text{ Hz}$		$\Delta J = 13 \text{ Hz}$		$\Delta J = 13.4 \text{ Hz}$
$\sum^3 = 42 \text{ Hz}$		$\sum^3 = 39.4 \text{ Hz}$		

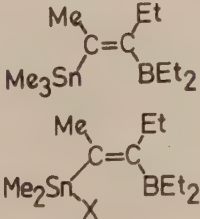
Wie die kleinen Werte für ΔJ zeigen, hat die Substitution mit $X = H$ nur einen sehr geringen Effekt auf diese Parameter. Dies ist verständlich, wenn man den geringen sterischen Anspruch und Elektronegativität dieses Restes berücksichtigt.

$X = 3\text{-Thienyl}$

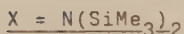
	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$
Me_4Sn	338 Hz		318 Hz	540 Hz
$\text{Me}_3\text{Sn-X}$	361 Hz		340 Hz	568 Hz
$\Delta J = 23 \text{ Hz}$		$\Delta J = 22 \text{ Hz}$		$\Delta J = 28 \text{ Hz}$
$\sum^3 = 69 \text{ Hz}$		$\sum^3 = 72 \text{ Hz}$		

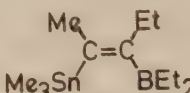
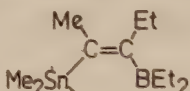
Die höhere Elektronegativität der sp^2 -Kohlenstoffatome im Vergleich zu $C(sp^3)$ ist für $X = 3\text{-Thienyl}$ bereits aus den unterschiedlichen ΔJ -Werten gut zu erkennen, wobei die $\sum^3$ -Werte noch gut übereinstimmen. Ein merklicher sterischer Einfluß besteht demnach nicht.

$X = Cl$

	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$
Me_4Sn	338 Hz		318 Hz	540 Hz
$\text{Me}_3\text{Sn-X}$	380 Hz		345 Hz	611 Hz
$\Delta J = 42 \text{ Hz}$		$\Delta J = 27 \text{ Hz}$		$\Delta J = 71 \text{ Hz}$
$\sum^3 = 126 \text{ Hz}$		$\sum^3 = 125 \text{ Hz}$		

Obwohl die Werte für ΔJ der beiden unterschiedlichen Systeme fast identisch sind, findet man für die einzelnen Größen ΔJ starke Unterschiede. Dies bestätigt den Trend, der sich für $X = 3$ -Thienyl bereits ankündigte. Mit $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}} = 42 \text{ Hz}$ aus den beiden "Modell-Verbindungen" laufen die Trends für $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}} (< 42 \text{ Hz})$ und $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=) (> 42 \text{ Hz})$ in unterschiedliche Richtungen. Da die Polarisierbarkeit des ^{119}Sn -Kerns mit zunehmender Zahl elektronegativer Substituenten stark abnimmt, ist die Änderung in $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=)$ (polarere Bindung) dabei erwartungsgemäß größer.



				
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$			$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=)$
Me_4Sn	338 Hz		318 Hz	540 Hz
$\text{Me}_3\text{Sn-X}$	371 Hz		356 Hz	626 Hz
	$\Delta J = 33 \text{ Hz}$		$\Delta J = 28 \text{ Hz}$	$\Delta J = 86 \text{ Hz}$
	$\sum^3 = 99 \text{ Hz}$		$\sum^3 = 142 \text{ Hz}$	

Anders als soeben am Beispiel $X = \text{Cl}$ gezeigt, unterscheiden sich $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (99 Hz und 142 Hz) bereits sehr stark. Dies kann als weiteres Indiz dafür gelten, daß hier weniger Elektro-negativitätsunterschiede ($\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ und $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=)$) ändern sich zwar, $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ bleibt aber im Verhältnis zu den Vergleichswerten relativ konstant), als vielmehr sterische Gründe ausschlaggebend sind. Wie für $X = ^t\text{Bu}$ ergeben sich daraus große Unterschiede in $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=)$, während für $\Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ nur relativ kleine Effekte (hier: $\Delta \Delta J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}} = 5 \text{ Hz}$) gefunden werden. Die starke Beeinflussung von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ wird verständlich, wenn elektronische und sterische Einflüsse gleich-

sinnig zur Rehybridisierung des Zinnatoms beitragen.

Daraus ergeben sich für die Einflüsse unterschiedlicher X-Substitution auf die ideale tetraedische Umgebung des ^{119}Sn -Kerns folgende Trends:

i) Bei großem sterischen Anspruch von X (z.B. $t\text{Bu}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) versuchen die Reste am Zinnatom, sich gegenseitig auszuweichen, mit dem Ergebnis einer stark verzerrten Tetraederstruktur. Diese sterisch induzierte Rehybridisierung am Zinn verursacht besonders große Effekte auf $\Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} =)$ ($\Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ annähernd konstant, $\Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} =)$ und $\Sigma \Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ stark unterschiedlich).

ii) Handelt es sich bei X um Substituenten mit einer starken Elektronegativität (z.B. 3-Thienyl, Cl), wird der ^{119}Sn -Kern weniger polarisierbar (dieser Effekt wird umso größer, je mehr elektronegative Gruppen am Zinn gebunden sind). Dies spiegelt sich in den Kopplungskonstanten $^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{Me}}$ und $^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C} =)$, besonders beim Vergleich der ΔJ -Werte mit "Modell-Verbindungen" wider ($\Sigma \Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ annähernd konstant, jedoch große Unterschiede in $\Delta^1 J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$).

Wesentlich schwieriger ist es, die unterschiedlichen Effekte (sterischer und elektronischer Natur) für die Ringsysteme zu separieren, da nur wenig Daten vergleichbarer Verbindungen zu Verfügung stehen.

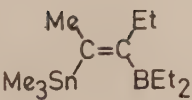
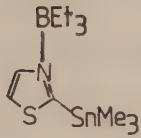
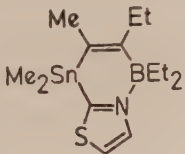
Als mögliche Vergleichssysteme bieten sich das 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborol 54 und das 1,2-Dihydro-1,3-stannaborol 23f an, da damit isostrukturelle Verbindungen vor-

liegen (Ersatz von CH durch $\bar{N}$).

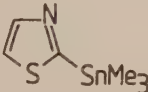
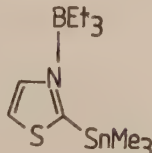
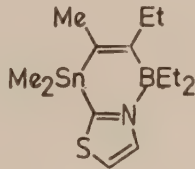
	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$
	381	-	1143
	319	626	1264
			$\Delta ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 121 \text{ Hz}$
	307	-	921
	288	453	1029
			$\Delta ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 108 \text{ Hz}$

Die Zunahme in $\Delta ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ beim Übergang von der Me_3SnX -Verbindung in den fünfgliedrigen Heterocyclus ist für beide Ringtypen ungefähr in der gleichen Größenordnung. In beiden Systemen nehmen die exocyclischen Kopplungskonstanten ab, was einer Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel entspricht. Nähere Aussagen über den Einfluß des Ringschlusses auf $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ sind nur beschränkt möglich, da für beide Verbindungen keine geeigneten Vergleichsdaten für offenkettige Systeme zur Verfügung stehen (wie bereits erwähnt, führen sterische Faktoren in den Alkenylstannanen mit $\text{X} = \text{tBu}$ und $\text{X} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ zu den Unterschieden in $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$).

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ in den kondensierten Heterocyclen, in denen das Zinnatom Teil eines Sechsrings ist, lassen sich in ähnlicher Weise wie bei den Fünfringen und nicht-cyclischen Verbindungen betrachten, z.B.:

	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	
Me_4Sn	338	318 (Me) 540 (C=)	
	386	334 (Me) 647 (C=)	
$\Delta J = 48 \text{ Hz}$		$\Delta J = 16 \text{ Hz (Me)}$ $\Delta J = 107 \text{ Hz (C=)}$	
$\sum \Delta J = 144 \text{ Hz}$		$\sum \Delta J = 139 \text{ Hz}$	

Wie ersichtlich, bleibt ΔJ vergleichsweise konstant. Die ΔJ -Werte zeigen jedoch, daß dies nur aufgrund der beträchtlichen Zunahme von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{C=}})$ erreicht wird. Die extrem kleinen Werte für $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})_{\text{C=N}}$ weisen darauf hin, daß die Sn-C=N Bindung die Bindung mit der höchsten Polarität ist. Diese Polarität nimmt vom C-stannylierten Heteroaromaten über dessen Boran-Addukt zum kondensierten heterocyclischen System zu, wie hier stellvertretend für die übrigen Beispiele am Thiazol-System zu sehen ist:

			
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$	461.2	310.1	195.0
[Hz]			

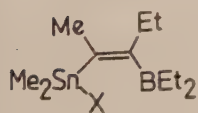
Auch in den übrigen kondensierten Heterocyclen (Einheit Sn-N=C-B und Sn-N-N-B) werden starke Änderungen, vor allem in $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C=})$ gefunden. Eine detaillierte Diskussion dieser Beobachtungen ist gegenwärtig nicht sinnvoll. Es scheint jedoch gesichert, daß in allen diesen Verbindungen eine starke Verzerrung der Tetraedersymmetrie am Zinnatom vorliegt.



Geminale und vicinale Kopplungen sind in komplexer Weise von sterischen und elektronischen Verhältnissen abhängig. (90, 61) Bei gleichbleibender Struktur kann man jedoch Änderungen der Elektronendichteverteilung ablesen, oder umgekehrt, bei konstanter Elektronegativität der Liganden werden Strukturänderungen angezeigt. Die erhaltenen Produkte erlauben eine Überprüfung dieses Konzepts.

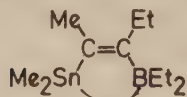
In den Verbindungen, die das Fragment $\text{Me}_2\text{Sn}-(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Et})-\text{BEt}_2$ enthalten, findet man die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ in einem Bereich von ca. 60 - 150 Hz, während die Werte $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ von ca. 75 - 125 Hz reichen. Mit wenigen Ausnahmen findet man einen grob linearen Zusammenhang zwischen $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ und $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ bzw. $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ für die verschiedenen Verbindungsklassen. Dies ist zu erwarten, wenn die Strukturänderungen im Vergleich zu sonstigen Einflüssen untergeordnet sind.

Die unterschiedlichen sterischen Verhältnisse bei Substitution von Methyl durch H, bzw. tert.-Butyl werden besonders durch $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ angezeigt, während Änderungen in $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ erwartungsgemäß gering sind:

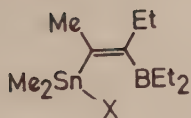


X	$^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ [Hz]
Me	80.1	83.9
H	95.0	86.8
tBu	62.4	78.0

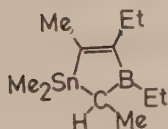
Für die cyclischen Verbindungen gibt es nur wenig Vergleichsmaterial. Die Werte ${}^2J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ und ${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$ sind größer mit Bor in der $\text{KZ}_\text{B} = 4$ als für Bor mit $\text{KZ}_\text{B} = 3$. Dies ist weniger auf Strukturänderungen zurückzuführen, sondern vielmehr auf veränderte Substituenteneffekte elektronischer Natur.



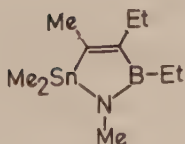
	${}^1J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$	${}^2J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$	${}^3J({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_2)$
NH ₂	695.3	144.6	78.8	119.4
NEt ₂	654.0	135.7	80.0	115.0
PPh ₂	-	105.4	84.0	100.0
OEt	788.0	141.0	85.8	124.4
OSnMe ₃	692.0	150.6	83.9	114.3
SMe	602.7	127.6	77.5	118.2
SeMe	578.0	110.7	73.2	113.6
	672.8	133.0	84.0	116.6
	659.6	137.4	85.2	116.6
	685.6	140.2	84.5	111.6
	624.0	99.0	67.2	96.3
	662.5	110.7	71.0	106.8
	647.0	111.2	70.3	104.4



X	$1_J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$2_J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	$3_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H}_{\text{Me}})$	$3_J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{CH}_2})$
Me	540.0	80.1	53.5	83.9
H	553.4	95.0	106.8	86.8
$t\text{Bu}$	478.5	62.4	48.0	78.0
Cl	611.0	63.8	70.9	108.8
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	625.6	63.8	58.0	104.0
9-Fluorenyl	523.6	65.1	56.1	86.8
3-Thienyl	568.6	70.5	56.8	84.5



	453.3	61.0	56.0	83.9
--	-------	------	------	------



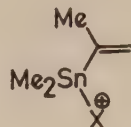
	619.3	110.0	66.7	87.7
--	-------	-------	------	------

$2_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $3_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$

Wie $1_J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $2_J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ hängen $2_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ und $3_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ stark von diversen Effekten auf die Umgebung des Zinnatoms ab[#]. Allerdings findet man hier keine so klaren und drastischen Veränderungen wie für die $^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}$ -Kopplungen. Dies betrifft vor allem die geminalen Kopplungen $2_J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$, die, von einigen Ausnahmen abgesehen, in einem Bereich von 47.0 bis 55.4 Hz liegen. Ein einheitlicher Trend läßt sich hierbei jedoch nicht feststellen.

[#] Vgl. Lit. (136).

Wesentlich instruktiver sind die Daten der vicin Kopplungskonstanten $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$, da hier deutliche Substituenten-Effekte auftreten. In allen Verbindungen, in denen eine Einheit

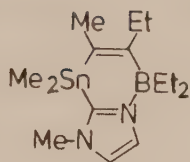


X = N, O,

vorliegt, werden große Werte für $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ erhalten (X = N: 76.9 - 80.0 Hz in Fünfringen; 84.0 - 85.2 Hz in Sechsringen; X = O: 83.9 - 85.8 Hz). Ist das Stickstoffatom Träger einer positiven Partialladung, sind diese Kopplungskonstanten kleiner (66.2 - 69.0 Hz). Auch in den sechsgliedrigen Ringen, in denen eine Sn-C=N-B-Einheit vorliegt, findet man für $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ nur Werte zwischen 67.2 und 71.4 Hz.

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Beobachtungen für $^2J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$. Die Größe von $^3J(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ zeigt eine starke Abhängigkeit von den Eigenschaften der Substituenten am Zinnatom.

4.4 Röntgenstrukturanalyse von 41b



Die sehr unterschiedlichen Werte für die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ lassen in den fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen eine starke Verzerrung der tetraedischen Umgebung am Zinnatom vermuten. Zur Bestätigung dieser Interpretation und Ermittlung der Konfiguration und Konformation wurde, stellvertretend für einige cyclische Systeme, eine Röntgenstrukturanalyse von 41b durchgeführt.

41b kristallisiert triklin mit 2 Molekülen in der Elementarzelle $\bar{S}$. Die Strukturlösung unter Annahme einer zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ führt zu Fehlordnungen im Bereich der BEt_2 -Gruppen. Es werden demnach zwei unterschiedlichen Atomlagen für die Boratome gefunden (jeweils oberhalb und unterhalb der $\text{C}=\text{C}-\text{Sn}-\text{C}=\text{N}$ Ebene; vgl. Abbildung 19). Diese Fehlordnung führt auch zu großen Schwierigkeiten bezüglich der eindeutigen Bestimmung der Bindungslängen innerhalb der Bor-Ethyl-Substituenten.

Aus diesem Grund soll hier nur die unmittelbare Umgebung am Zinnatom betrachtet werden.

$\bar{S}$ Kristalldaten von 41b: triklin; $a = 8.355 (6)$, $b = 8.983 (7)$, $c = 13.969 (7) \text{ \AA}$; $\alpha = 102.66 (5)^\circ$, $\beta = 95.48 (5)^\circ$, $\gamma = 115.30 (6)^\circ$; $V = 903.5 (9) \text{ \AA}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$ (No. 2); $Z = 2$; $d_x = 1.345 \text{ g/cm}^3$.

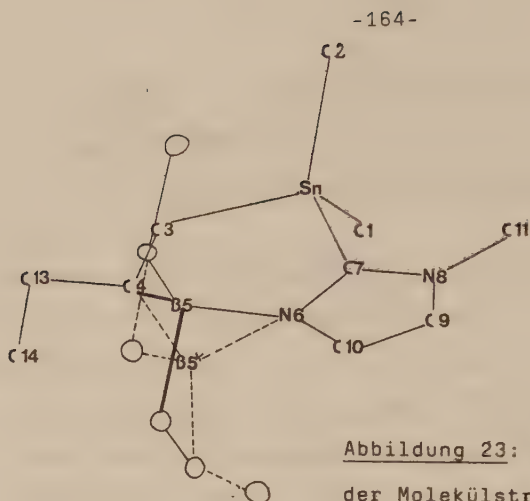


Abbildung 23: Nummerierungsschema
der Molekülstruktur von 41b

Bindungslängen (in Å):

Sn-C1	Sn-C2	Sn-C3	Sn-C7	
2.153 (18)	2.156 (23)	2.125 (19)	2.141 (18)	
C7-N8	N8-C9	C9-C10	C10-N6	
1.348	1.383	1.360	1.401	
C7-N6	N6-B5	N6-B5 [*]	B5-C4	B5 [*] -C4
1.357	1.630	1.799	1.755	1.713

Bindungswinkel am Zinnatom:

C1-Sn-C2	C1-Sn-C3	C1-Sn-C7	C2-Sn-C3
111.7 (8)°	115.2 (7)°	107.4 (9)°	115.7 (9)°
C2-Sn-C7	C7-Sn-C3		
106.5 (7)°	98.8 (8)°		

Innerhalb der Standardabweichungen stimmen die gefundenen Werte für die Sn-C-Bindungslängen gut überein. Wesentlich drastischere Abweichungen werden dagegen für die Bindungswinkel am Zinnatom erhalten. Für den exocyclischen $\text{H}_3\text{C-Sn-CH}_3$ Winkel wird eine Aufweitung auf 111.7° (i.Vgl. der Tetraederwinkel ist 108°) gefunden. Der Ringinnenwinkel ist dagegen mit 98.8° verhältnismäßig klein.

Über die Konformation der Moleküle können vorerst folgende Aussagen getroffen werden:

Unter Berücksichtigung der Fehlordnung der BEt_2 -Gruppen ergibt sich für die zentralen 1-Azonia-3-stanna-6-borata-1,4-cyclohexadien-Ringe eine Sessel- (Einheit C4-B5^{*}-N6) bzw. eine Wannenform (Einheit C4-B5-N6). Der Imidazolring ist planar.

Erste Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse von 41b erbringen eine weitere Bestätigung für die, aus der Interpretation der NMR-Daten vorgeschlagene Verzerrung der Tetraedersymmetrie am Zinnatom. Für weitergehende Diskussionen muß jedoch ein vollständiger Datensatz zur Verfügung stehen.

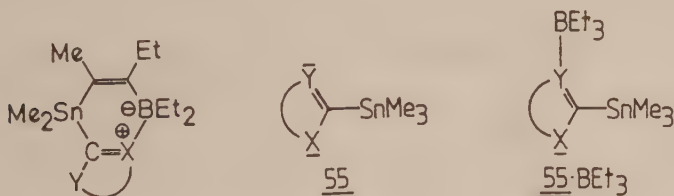
Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und isotrope thermische Parameter U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
Sn(1)	0	-63(1)	-47(1)	34(1)*
Sn(2)	5560(1)	703(1)	5677(1)	34(1)*
C(1)	790(7)	-1353(7)	899(4)	31(2)*
N(2)	-425(7)	-2748(7)	1123(4)	50(2)*
B(3)	-2574(9)	-3411(8)	999(5)	36(3)*
C(4)	-3497(7)	-2778(7)	175(4)	35(2)*
C(5)	-2835(10)	-1805(14)	-544(8)	87(5)*
C(6)	769(22)	2407(18)	860(10)	75(8)*
C(7)	1357(9)	-135(8)	-1283(4)	47(3)*
N(8)	2375(6)	-1010(6)	1409(4)	38(2)*
C(9)	2152(8)	-2171(8)	1902(5)	43(3)*
C(10)	544(9)	-3102(10)	1763(6)	59(3)*
C(11)	4092(8)	464(9)	1343(5)	60(3)*
C(12)	-3846(9)	-972(8)	-991(6)	56(3)*
C(13)	-5586(8)	-3807(8)	-69(5)	43(3)*
C(14)	-5891(15)	-5019(12)	-1035(7)	85(6)*
C(15)	-3213(9)	-5480(8)	558(6)	56(3)*
C(17)	-3255(19)	-2970(13)	2064(9)	66(5)*
C(18)	-2589(10)	-947(11)	2468(5)	57(4)*
C(16)	-2483(10)	-5853(9)	-414(7)	70(3)*
C(20)	4819(8)	1973(7)	4736(4)	36(2)*
N(21)	6038(7)	3325(8)	4542(5)	55(3)*
B(22)	8179(9)	4827(8)	5270(5)	37(3)*
C(24)	9093(7)	4029(7)	5998(4)	37(2)*
C(25)	8373(7)	2298(8)	5983(5)	50(3)*
C(26)	4145(11)	563(13)	6848(7)	78(4)*
C(27)	4742(18)	-1892(12)	4763(9)	51(5)*
N(28)	3076(6)	1528(6)	4243(3)	39(2)*
C(29)	3185(9)	2666(8)	3670(5)	45(3)*
C(30)	5123(10)	3886(10)	3878(7)	66(4)*
C(31)	1369(9)	210(11)	4286(7)	73(4)*
C(32)	9404(11)	2074(12)	6969(8)	92(5)*
C(34)	12438(8)	4759(11)	6070(5)	59(3)*
C(33)	11510(21)	5468(16)	6529(7)	102(8)*
C(35)	8123(10)	6620(8)	5935(5)	51(3)*
C(36)	6976(13)	6159(15)	6748(8)	106(5)*
C(37)	9296(8)	5307(9)	4395(5)	45(3)*
C(38)	8954(13)	3625(14)	3563(5)	80(6)*

5 VERGLEICHENDE BETRACHTUNGEN DER NMR-DATEN

Die Interpretation der NMR-Daten in Kapitel 4.3.1 erbrachte erste Beispiele für die Abhängigkeit der ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ von sterischen und elektronischen Substituenteneffekten. In diesem Kapitel soll nun überprüft werden, inwieweit diese Diskussion auch auf einfachere Boranaddukte stannylierter Heteroaromaten bzw. auf analoge Silicium-Verbindungen anwendbar ist.

5.1 Vergleich der in 3.2.7 erhaltenen Heterocyclen 41 mit den Trimethylstannyl-Derivaten 55

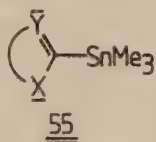


Für die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ in 41 wurden, wie bereits erwähnt, (vgl. S.157) erstaunlich kleine Werte erhalten (192.0 (41e) - 354.0 (41a) Hz). Um dafür eine Erklärung zu erhalten, galt es, einige C-Trimethylstannyl-Derivate von Azolen ^S herzustellen. Das Verhalten der Kopplung $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ kann dann, auch bei Adduktbildung mit BEt_3 beobachtet werden.

^S Die Synthese dieser Verbindungen wurde in der Literatur (44 - 47) bereits beschrieben. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgte dabei jedoch unvollständig.

i) C-Trimethylstannyl-Azole 55

Die Einführung der Trimethylstannylgruppe bewirkt zunächst eine Störung der Verteilung der π -Elektronendichte. Für den zinngebundenen Ringkohlenstoff ($^{13}\text{C}_{\text{AZ}}^*$) bedeutet das einen erheblichen Abschirmungsverlust (Verschiebung um 16 - 20 ppm zu höheren Frequenzen). Dieser Effekt auf $\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$ ist von der Elektronen-Donator-Fähigkeit des Me_3Sn -Substituenten abhängig (mit steigendem +I-Effekt in der Reihe 3- SnMe_3 > 4- SnMe_3 > 2- SnMe_3 nimmt die Elektronendichte am M- C_{AZ} Kohlenstoffatom zu und es erfolgt eine größere Verschiebung des Resonanzsignals zu höheren Frequenzen (86)).



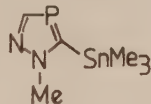
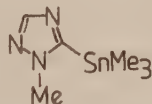
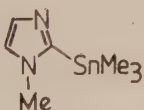
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ-Sn}}^*$	$\Delta \delta^{13}\text{C}$	Lit.
2-Pyridinyl	149.9	173.1	23.2	86
3-Pyridinyl	123.8	136.7	23.2	86
4-Pyridinyl	136.0	152.1	16.1	86
2-Furyl	143.6	160.9	17.3	87
3-Furyl	110.4	115.3	4.9	88
2-Thienyl	125.6	136.4	10.8	89
3-Thienyl	127.3	131.2	3.9	89
2-Thiazolyl	153.6	173.2	19.6	
2-(N-Methylimidazolyl)	138.3	152.8	14.5	
5-(1-Methyl-1,2,4-triazolyl)	142.7	159.3	16.6	
5-(1-Methyl-1,2,4-diazaphospholyl)	156.9	172.9	16.0	

Die chemischen Verschiebungen der übrigen Ringkohlenstoffe werden dagegen nur unwesentlich beeinflusst (ca. ± 2 ppm).

* AZ wird hier allgemein für das Sn-C-Atom des Heteroaromaten verwendet.

Die Werte $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ in der Azol-Reihe nehmen einen Bereich von > 150 Hz ein, je nach Art und Anzahl der weiteren Heteroatome. Bei mehr als zwei Heteroatomen im Ring wird eine Abnahme von $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})|$ beobachtet, ohne daß sich $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ merklich ändert. Dies ist eine Folge der zunehmenden Polarisierung der Sn-C_{AZ} Bindung. Für die Größe von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ wird ein gegenläufiger Einfluß der Elektronegativität des Azolringes gefunden (eine Situation ähnlich zu den Alkynylstannanen):

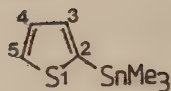
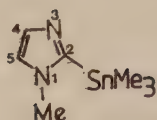
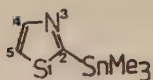
- i) mit steigender Elektronegativität nehmen zunächst die Werte $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ zu (siehe 2-Thiazolyl- und 2-N-Methylimidazolyltrimethylstannan);
- ii) bei weiterem Anstieg der Elektronegativität des Azolrestes wird die Größe von $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ mehr von der Polarität der Sn-C_{AZ}-Bindung bestimmt.



$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})/\text{Hz}$	568.8	450.8	305.2
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})/\text{Hz}$	373.6	380.0	370.9

Die Werte für das Phosphazol-Derivat sind schwer einzuordnen, da Vergleichsmaterial für andere Phosphole fehlt.

Auch innerhalb der Werte für $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ ergeben sich große Unterschiede.



$^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))/\text{Hz}$	70.0	58.5	45.2 (89)
$^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))/\text{Hz}$	<4.5	-	17.1 (89)

In allen Fällen gilt: $|^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))| > |^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))|$
 $(^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4)) = 58.5 - 70.0 \text{ Hz i. Vgl. } ^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))_{\text{max.}} = 4.5 \text{ Hz}).$

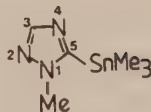
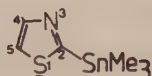
ii) Triethylboran-Addukte 55·BEt₃

Bei Zugabe von BEt₃ zu 55 erfolgt eine Adduktbildung über das freie Elektronenpaar am sp²-Stickstoffatom (3) bzw. (4).

Für die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome ergeben sich dabei keine signifikanten Änderungen ($\Delta\delta^{13}\text{C}$ ca. ± 2 ppm). Für die ¹³C(SnMe)-Resonanzen erfolgt dagegen eine beachtliche Verschiebung um 4.3 bis 4.9 ppm zu niedrigeren Frequenzen. Dieser Abschirmungsgewinn ist nicht nur auf elektronische Veränderungen zurückzuführen. Auch sterische Effekte aus dem großen räumlichen Anspruch der Triethylborylgruppe können dazu beitragen.

Durch die Adduktbildung wird die Sn-C_{AZ}-Bindung polarer. Dies zeigt sich in einer Abnahme von $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})|$ i. Vgl. zu 55 um ca. 151 Hz. Gleichzeitig wird $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ größer, entsprechend dem Konzept der isovalenten Hybridisierung nach H.A.Bent (67) (eine Abnahme in $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ verursacht danach

eine Zunahme in $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ und umgekehrt).



	<u>55c</u>	<u>55c</u> ·BEt ₃	<u>55e</u>	<u>55e</u> ·BEt ₃
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})/\text{Hz}$	461.2	310.1	450.8	298.4
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})/\text{Hz}$	373.0	385.8	380.0	390.6
$^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{3,4})/\text{Hz}$	70.0	34.2	61.0	29.8

Auch die Kopplung $|^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{3,4})|$ zu den Ringkohlenstoffatomen wird um 31.2 (55e·BEt₃) bzw. 35.8 Hz (55c·BEt₃) kleiner.

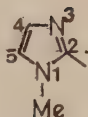
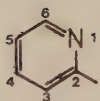
iii) 41

In 41 wird der Heteroaromat durch intramolekulare Addukt-bildung zum Teil eines bicyclischen Systems (Ausnahme 26d und 41f, in denen keine koordinative Bindung vorliegt).

Für ^{13}C -chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ spielen jetzt 3 Faktoren eine Rolle, deren Separierung sehr schwierig ist:

- i) sterische Verhältnisse
- ii) Verzerrung der Bindungswinkel bei Ringschluß
- iii) Änderung der Bindungspolaritäten

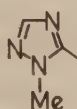
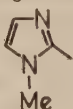
Die ^{13}C -Resonanzen für den zinngebundenen Ringkohlenstoff in 41 ist, i. Vgl. zu 55, weiter zu höheren Frequenzen verschoben. Die ^{13}C -Resonanzen für die Ringkohlenstoffatome (3) bzw. (4) in 41 liegen bei höherem Feld als in den Vergleichsverbindungen 55. Dieser Effekt wird durch die γ -ständigen B-Ethylgruppen verursacht.



	<u>55a</u>	<u>41a</u>	<u>55b</u>	<u>41b</u>	<u>55c</u>	<u>41c</u>
$\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$	168.2	173.7	152.8	154.4	173.2	176.5'
$\delta^{13}\text{C}_{3,4}$			131.4	126.6	145.8	142.6

Innerhalb der ^{13}C -chemischen Verschiebungen für die SnMe-Gruppen wird kein einheitlicher Trend beobachtet. Die Resonanzen liegen jedoch bei höherem Feld als in $\underline{55}\cdot\text{BEt}_3$ ($\underline{55c}\cdot\text{BEt}_3 \rightarrow \underline{41c}$: $\Delta\delta^{13}\text{C} = 3.8$ ppm; $\underline{55e}\cdot\text{BEt}_3 \rightarrow \underline{41e}$: $\Delta\delta^{13}\text{C} = 5.3$ ppm).

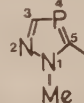
Wesentlich drastischer sind die Unterschiede in $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$. In den bicyclischen Verbindungen ($\underline{41a}$ bis $\underline{41e}$) wird in allen Fällen eine Abnahme in $|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})|$ um ca. 277.6 Hz ($\underline{55b} \rightarrow \underline{41b}$) gefunden. Ebenso wird auch $|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ um bis zu 44.3 Hz ($\underline{55e} \rightarrow \underline{41e}$) kleiner. Diese Abnahme in $|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})|$ und $|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})|$ wird insgesamt durch ein starkes Anwachsen in $|^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C=})|$ ausgeglichen.



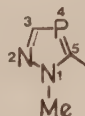
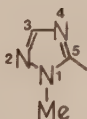
	<u>55b</u>	<u>41b</u>	<u>55c</u>	<u>41c</u>	<u>55d</u>	<u>41d</u>
$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$	568.8	291.2	461.2	195.4	450.8	192.0
$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	373.6	332.6	373.0	333.6	380.0	335.7
$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C=})$		662.5		647.0		661.2

Aus diesen Werten kann der Zinn-Kohlenstoff(AZ)-Bindung die höchste Polarität zugeschrieben werden. Diese starke Polarisierung kann jedoch nicht nur als Folge der Adduktbildung erklärt werden (Änderung der Bindungspolaritäten), sondern muß auf den Ringschluß zum Bicyclus zurückgeführt werden. Wie gefunden, ergibt sich dabei eine starke Verzerrung der Tetraedersymmetrie

- und damit eine Umverteilung der Ladungsdichte - am zentralen Zinnatom aufgrund sterischer und elektronischer Faktoren. Diese Annahme wird durch die Beobachtungen bestätigt, die für die nichtcyclischen Verbindungen 26d und 41f gemacht wurden. $|^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})|$ bleibt zwischen 55d und 26d relativ konstant ($\Delta^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}}) = 19 \text{ Hz}$) und nimmt bei 55f $\rightarrow$ 41f sogar um 137.8 Hz zu. Auch anhand der Werte $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ ist eine gute Unterscheidung zwischen den Bicyclen 41a bis 41e und den offenkettigen Verbindungen 26d und 41f möglich. In den Bicyclen werden dafür Werte zwischen 624 Hz (41a) und 662.5 Hz (41b) gefunden. In 26d und 41f sind die Absolutwerte für diese Kopplung sehr viel kleiner (26d: 568.3 Hz und 41f: 574.8 Hz).



	<u>55d</u>	<u>26d</u>		<u>55f</u>	<u>41f</u>
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$	430.0	411.0		305.2	443.0
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	361.0	340.4		370.9	352.5
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$		568.3			574.8



	<u>55e</u>	<u>41e</u>	Δ^1J	<u>55f</u>	<u>41f</u>	Δ^1J
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$	450.8	192.0	258.8	305.2	443.0	137.8
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$	380.0	335.7	44.3	370.9	352.5	18.4
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$		661.2			574.6	

Danach ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und elektronischen und sterischen Einflüssen

Tabelle 24: NMR-Daten der Heteroaromaten (^{13}C), der C-Trimethylstannyl-Azole $\underline{55}$ (^{13}C , ^{119}Sn) und der Triethylboran-Addukte $\underline{55}$ BEt $_3$ (^{13}C , ^{11}B , ^{119}Sn , $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$)

Heteroaromat	Nr.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SnMe}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Rung}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{BC}_2\text{H}_5}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	$\delta^{11}\text{B}$	E	δE	LSM
Imidazol	$\underline{55b}$	- -9.0 (371.3)	138.3 152.8 (568.8)	4 129.6 131.4 (58.5)	5 N-CH $_3$ 120.3 122.2 (<5)	-58.8		^{14}N	N-1: -20.5 N-3: -84.0	Dioxan C_6D_6
Thiazol	$\underline{55c}$	- -8.5 (373.0)	153.6 173.2 (461.2)	4 143.3 145.8 (70.0)	- 119.6 121.3 (<4.5)	-32.6		^{14}N	-33.8	C_6D_6
$\underline{55c}$ -BEt $_3$	$\underline{55c}$	-4.2 (385.8)	175.5 (310.1)	4 145.3 (34.2)	121.4 (8.6)	17.8 ^{b)} 9.2 -15.1	+5.1	^{14}N	-68.2	C_6D_6 -174-
N-Methyl-1,2,4-triazol	$\underline{55e}$	- -9.2 (380.0)	142.7 159.3 (450.8)	3 150.7 152.6 (61.0)	35.0 36.4 (6.0)	-48.1				C_6D_6
$\underline{55e}$ -BEt $_3$	$\underline{55e}$	-4.3 (390.6)	158.4 (298.4)	4 148.3 (29.8)	38.8	18.4 ^{b)} 8.8 -39.5	-0.1 ^{a)}			C_6D_6
1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol	$\underline{55f}$	-7.8 (370.9)	156.9 (305.2)	4 163.7 164.4 (42.2)	41.9 43.9 (11.0)	-36.9 [197.8]		^{31}P ^{31}P	+93.7 +130.5 ^{c)} (197.8)	$\text{d}_8\text{-Tol.}$ C_6D_6
d)		[4.7]	[83.3]	[68.1]						
4-Methylthiazol	$\underline{55g}$	-8.5 (371.6)	172.5 (477.4)	4 156.1 (66.5)	116.1 16.7	-35.2				C_6D_6

auf die Symmetrie am Zinnatom:

	Bicyclische Systeme	offenkettige Verbindun-
	(<u>41a</u> , <u>41b</u> , <u>41c</u> , <u>41e</u>)	gen (<u>26d</u> und <u>41f</u>)
$ ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}}) ^*$	um 258.8 (<u>41e</u>) - 277.6 (<u>41b</u>) Hz <u>kleiner</u> ;	<u>26d</u> : annähernd <u>konstant</u> <u>41f</u> : um 138 Hz <u>größer</u> ;
$ ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C}) ^{\circ}$	um 84 (<u>41a</u>) - 122.5 (<u>41b</u>) Hz <u>größer</u>	<u>geringe Zunahme</u> um 28.3 (<u>26d</u>) bzw. 34.8 (<u>41f</u>) Hz
$ ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}}) $	<u>i.Vgl. zu 55</u> : um 30.4 (<u>41a</u>) -44.3 (<u>41e</u>) Hz <u>kleiner</u> <u>i.Vgl. zu 2a</u> : um 7.7 (<u>41a</u>) - 17.8 (<u>41e</u>) Hz <u>größer</u>	20.6 (<u>26d</u>) - 18.4 (<u>41f</u>) Hz <u>kleiner</u> 22.5 (<u>26d</u>) -34.6 (<u>41f</u>) Hz <u>größer</u>
$\sum ^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) $	1509.6 (<u>41c</u>) - 1629.2 (<u>41a</u>) Hz	1660.1 (<u>26d</u>) - 1722.8 (<u>41f</u>) Hz
$ ^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}}) ^*$	um 42.9 (<u>41b</u>) - 51.0 (<u>41c</u>) Hz <u>kleiner</u>	<u>annähernd konstant</u>

- °
Im Vergleich mit den Werten für (E)-Me₃Sn-(Me)C=C(Et)-BEt₂ 2a
* Im Vergleich mit den Werten für die analogen Trimethylstannyl-Verbindungen 55

Fußnoten zu Tabelle 24:

- a) $h_{1/2} = 240 \text{ Hz}$;
b) breite Resonanzsignale aufgrund teilweise relaxierter
Kopplung $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$;
c) in Klammern []: $^2J(^{119}\text{Sn}^{31}\text{P})$;
d) in Klammern []: $^nJ(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$.

Tabelle 25: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten ($\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$ / $^1\text{J}({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Me}}$ / $^1\text{J}({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$) zwischen den Verbindungen $\underline{\underline{55}}$, $\underline{\underline{55}} \cdot \text{BEt}_3$ und $\underline{\underline{41}}$

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{AZ}}$ ($^1\text{J}({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{AZ}})$)			$\delta^{13}\text{C}_{\text{Me}}$ ($^1\text{J}({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$)		
	$\underline{\underline{55}}$	$\underline{\underline{55}} \cdot \text{BEt}_3$	$\underline{\underline{41}}$	$\underline{\underline{55}}$	$\underline{\underline{55}} \cdot \text{BEt}_3$	$\underline{\underline{41}}$
	168.2 (615.0)	- (354.0)	173.7 (354.0)	-1.8 (356.0)	- (325.6)	-8.5 (325.6)
	152.8 (568.8)	- (291.2)	154.4 (291.2)	-9.0 (373.6)	- (332.6)	-9.6 (332.6)
	173.2 (461.2)	175.5 (310.1)	176.5 (195.4)	-8.5 (373.0)	-4.2 (385.8)	-8.0 (333.6)
	159.3 (450.8)	158.4 (298.4)	159.1 (192.0)	-9.2 (380.0)	-4.3 (390.6)	-9.6 (335.7)
	172.9 (305.2)	- (443.0)	174.1 (443.0)	-7.8 (370.9)	- (352.5)	-6.8 (352.5)
	138.0 (430.0)	- (411.0)	132.4 (411.0)	-9.1 (361.0)	- (340.4)	-8.5 (340.4)

5.2 Vergleich der NMR-Parameter $\delta^{29}\text{Si}/\delta^{119}\text{Sn}$ und $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})/^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$

Da viele NMR-Parameter isostruktureller Silicium- und Zinn-Verbindungen zur Verfügung stehen, ist ein derartiger Vergleich, auch im Hinblick der hier neu ermittelten Daten von Interesse.

5.2.1 Korrelation $\delta^{29}\text{Si}/\delta^{119}\text{Sn}$

Die Abschirmkonstante σ setzt sich aus einem diamagnetischen Term σ_d (kugelförmige Elektronenverteilung) und einem paramagnetischen Term σ_p (Störung der Kugelsymmetrie durch andere Kerne) zusammen. (90) Dabei spielen vor allem die Verteilung der Elektronendichte (σ_d und σ_p) und die Anregbarkeit der Elektronen $\Delta E^{-1}(\sigma_p)$ wie auch der mittlere Abstand Kern-Elektronen $\langle r^{-3} \rangle(\sigma_p)$ eine große Rolle.

$$\sigma_p^{\text{loc}}(A) = - \frac{2\mu_0 \mu_B^2}{3\pi \Delta E} [\langle r^{-3} \rangle_{np} p_u + \langle r^{-3} \rangle_{nd} d_u]$$

Unter der Annahme, daß bei vergleichbaren Silicium- und Zinn-Verbindungen der paramagnetische Term σ_p zur Abschirmung des Metallkerns dominiert, soll die Korrelation $\delta^{119}\text{Sn}/\delta^{29}\text{Si}$ dem Verhältnis der mittleren Abstände Kern/Elektronen $\langle r^{-3} \rangle_{np\text{Sn}}/\langle r^{-3} \rangle_{np\text{Si}}$ entsprechen (unter der Voraussetzung, daß ΔE^{-1} in beiden Fällen gleich und konstant).

In der Literatur (91, 92) wurden bereits Korrelationen zwischen $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ erstellt. Die dabei erhaltenen Beziehungen - z.B.

$$\delta^{119}\text{Sn} = 5.119 \cdot \delta^{29}\text{Si} - 18.5 ; r = 0.990$$

aus Lit.(91) - erweisen sich jedoch als wenig aussagekräftig. Vielmehr sollte eine derartige Korrelation für uneingeschränkt vergleichbare Verbindungen - setzt voraus, daß die Substituenteneinflüsse auf Bindungspolaritäten und die Elektronendichteverteilung am Metallatom gleich sind und in Lösung analoge Strukturen vorliegen - eine bessere Übereinstimmung für $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ ergeben. Als annähernd perfekte Wertepaare bieten sich dabei die ^{29}Si - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen für Me_4M und H_4M an.

	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{gef.}}$	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{ber.}}^*$
Me_4M	0	0	-18.5
H_4M	-95.6	-493.0	-470.9

* nach Geradengleichung aus Literatur (91).

Um eine bessere Übereinstimmung dieser Daten zu erzielen, sollte eine neue Korrelationsgerade berechnet werden. Dazu wurden weitere $\delta^{29}\text{Si}$ - und $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte für Verbindungen ausgewählt, für die angenommen werden kann, daß

- i) die Tetraedersymmetrie am Metallatom annähernd ideal ist;
- ii) analoge Substituenteneffekte $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ bestimmen; und
- iii) ΔE^{-1} ungefähr konstant ist.

Da diese Bedingungen auf Me_4M und H_4M sicherlich am besten zutreffen, wurden die Daten dieser Verbindungen gewichtet (gehen mit Faktor 10 in die Geradengleichung ein).

	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	Lit.
Me_4M	0	0	(93), (60)
Vin_4M	-28.5	-157.4	(93), (60)
Me_3MH	-16.3	-104.5	(93), (60)
Me_2MH_2	-41.5	-225.0	(93), (94)
MeMH_3	-65.2	-355.0	(93), (94)
H_4M	-95.6	-493.0	(95), (94)

Daraus ergibt sich für die Ausgleichsgerade:

$$\delta^{119}\text{Sn} = 5.15 \delta^{29}\text{Si} - 3.0 ; r = 0.999$$

Die Geradensteigung (5.15) steht in guter Übereinstimmung zum Verhältnis der mittleren Abstände Kern/Elektronen, das mit 4.5 berechnet wurde. (96)

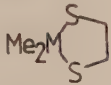
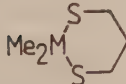
Diese Korrelationsgerade kann nun für einen weiteren Vergleich von ^{29}Si - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen einer großen Anzahl unterschiedlicher Verbindungen (vgl. Tabelle 26 b - k) zugrunde gelegt werden. Starke Abweichungen von der erstellten Korrelation bedeuten unterschiedliche Effekt elektro-nischer und struktureller Natur auf die Abschirmung von den ^{29}Si - bzw. ^{119}Sn -Kernen.

Metallhalogenide (Tabelle 26b; Verbindungen 7 - 14)

Innerhalb der Reihen $\text{R}_{4-n}\text{MHal}_n$ ($\text{R} = \text{Me}$; $n = 1 - 4$) und Me_3MHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ergeben sich folgende generelle Effekte auf $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$:

Tabelle 26: ^{29}Si - und ^{119}Sn -NMR-Daten

		$\delta^{29}\text{Si}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{gef.}}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{ber.}}^*$
1.	Me_4M	0	93	0	61	-3.0
2.	Vin_4M	-28.5	93	-157.4	61	-149.7
3.	Me_3MH	-16.3	93	-104.5	61	-86.9
4.	Me_2MH_2	-41.5	93	-225.0	94	-218.6
5.	MeMH_3	-65.2	93	-355.0	94	-338.6
6.	H_4M	-95.6	95	-493.0	94	-495.5
<u>b</u>						
7.	Cl_4M	-19.9	93	-150.0	61	-105.4
8.	MeMCl_3	+12.34	97	+41.4	61	+60.5
9.	Me_2MCl_2	+31.66	97	+143.2	61	+160.1
10.	Me_3MCl	+29.87	97	+164.2	61	+150.7
11.	Br_4M	-93.6	93	-638.0	61	-484.7
12.	MeMBr_3	-19.2	93	-165.0	61	-101.8
13.	Me_2MBr_2	+19.2	93	+70.0	61	+95.8
14.	Me_3MBr	+26.4	93	+128.0	61	+132.9
15.	Me_3MJ	+8.6	98	+38.6	61	+41.4
16.	$^t\text{Bu}_2\text{MCl}_2$	+39.1	97	+56.0	61	+198.2
<u>c</u>						
17.	Me_3MOMe	+17.2	93	+129.0	61	+85.5
18.	$\text{Me}_2\text{M(OMe)}_2$	-1.6	93	-126.3	61	-11.2
19.	MeM(OMe)_3	-44.5	93	-434.0	61	-232.0
<u>d</u>						
20.	Me_3MSMe	+16.5	93	+90.0	61	+81.9
21.	$\text{Me}_2\text{M(SMe)}_2$	+28.1	93	+144.0	61	+141.6
22.	MeM(SMe)_3	+34.0	93	+167.0	61	+172.0

		$\delta^{29}\text{Si}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{gef.}}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{ber.}}^*$
23.	$\text{M}(\text{SMe})_4$	+38.6	93	+165.0	61	+195.7
24.	$\text{M}(\text{SEt})_4$	+30.7	99	+138.0	61	+155.0
25.		+41.67	99	+190.0	61	+211.5
26.		+22.53	99	+149.0	61	+112.9
<u>e</u>						
27.	$\text{Me}_2\text{M}(\text{NMe}_2)_2$	-1.8	93	+58.8	61	-12.3
28.	$\text{Me}_3\text{MNMMe}_2$	+6.5	93	+75.5	61	+30.5
29.	Me_3MNMe_2	+3.7	93	+60.0	61	+16.0
30.	$\text{MeM}(\text{NMe}_2)_3$	-17.5	93	-15.1	61	-93.1
31.	$\text{M}(\text{NMe}_2)_4$	-28.1	98	-121.8	61	-147.6
32.	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMMe}_3$	+2.4	93	+30.7	61	+9.3
33.	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{NMMe}_3$	-1.5	18	+66.0	61	-10.7
34.	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NMMe}_3$	+5.6	18	+86.3	61	+25.8
35.	Me_3MPe_2	-0.7	93	-11.1	61	-6.6
<u>f</u>						
36.	Me_3MEt	+1.6	93	+5.3	61	+5.2
37.	Me_2MEt_2	+4.6	93	+7.0	61	+20.7
38.	MeMEt_3	+6.5	93	+9.0	61	+30.5
39.	MEt_4	+7.1	93	+1.4	61	+33.5
40.	Me_3MPh	-5.1	93	-28.6	61	-29.2
41.	Me_2MPh_2	-9.4	93	-60.0	61	-51.4
42.	MeMPh_3	-11.9	93	-98.0	61	-64.2
43.	MPh_4	-14.0	93	-128.1	61	-75.0
44.	$\text{cis-Me}_3\text{M-CH=CH(Me)}$	-10.6	93	-58.0	61	-57.55

	$\delta^{29}\text{Si}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{gef.}}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{ber.}}^*$
45. $\text{Me}_3\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	-7.6	98	-39.0	61	-42.1
46. $\text{E-Me}_3\text{M}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SnMe}_3$	-11.8	98	-60.5	61	-63.7
47. $\text{Me}_2\text{M}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	-13.7	98	-84.0	61	-73.5
48. $\text{MeM}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	-20.6	98	-124.0	61	-109.0
49. $(\text{E})-\text{Me}_3\text{M}-(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{BEt}_2$	-6.0	18	-48.0	61	-33.9
50. $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MMe}_3$	-19.3	75	-75.9	75	-102.3
51. $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MMe}_3$	-20.4	75	-80.9	75	-108.0
52. $\text{Me}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-17.0	100	-70.1	75	-90.5
53. $\text{Me}_2\text{M}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2$	-39.1	100	-154.5	75	-204.2
54. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CMMe}_3$	-1.65	101	+4.1	101	-11.5
55. $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CMMe}_3$	+0.69	101	+15.3	101	+0.55
56. $(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{CMMe}_3$	+1.17	101	+29.9	101	+3.0
57. $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{CMMe}_3$	+4.35	101	+49.8	101	+19.4
<u>g</u>					
58. Et_3MH	+0.28	97	-40.0	61	-1.55
59. Ph_2MH_2	-33.19	97	-234.0	61	-173.8
60. PhMH_3	-59.75	97	-320.0	61	-310.5
<u>h</u>					
61. $(\text{CO})_5\text{RhMMe}_3$	-14.4	93	-89.0	61	-77.1
62. $(\text{CO})_5\text{MnMMe}_3$	-4.4	93	+63.0	61	-25.6
63. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{MMe}_3$	+40.8	93	+147.0	61	+207.0
64. $(\text{CO})_4\text{CoMMe}_3$	+47.0	93	+151.0	61	+238.9
65. $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{MMe}_3)_2$	+26.6	93	+79.0	61	+133.9
<u>i</u>					
66. $\text{Me}_3\text{Si}-\text{MMe}_3$	-19.6	98	-126.7	61	-103.9
67. $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{MMe}_3$	-11.0	102	-108.7	61	-59.6
68. $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{M}$	-172.0	103	-739.0	103	-888.2

k		$\delta^{29}\text{Si}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{gef.}}$	Lit.	$\delta^{119}\text{Sn}_{\text{ber.}}^*$
69.		-31.0	104	-152.3	61	-162.5
70.	$\text{Me}_2\text{M}(\text{CH}_2)_4$	+16.8	93	+53.5	61	+83.5
71.	$\text{Me}_2\text{M}(\text{CH}_2)_5$	-1.3	93	-42.5	61	-9.7
72.		-29.0	53	-177.5	53	-152.2
73.		R = Me		R = SnMe_3		
		+29.3	105	+128.3		+147.8
74.		+21.3	105	+86.9		+106.6
75.		+25.7	105	+109.6		+129.3
76.		+15.2	105	+55.4		+75.2
77.		+13.6	105	+73.2		+67.0

* Nach neu bestimmter Gleichung für die Ausgleichsgerade (vgl. S.179)

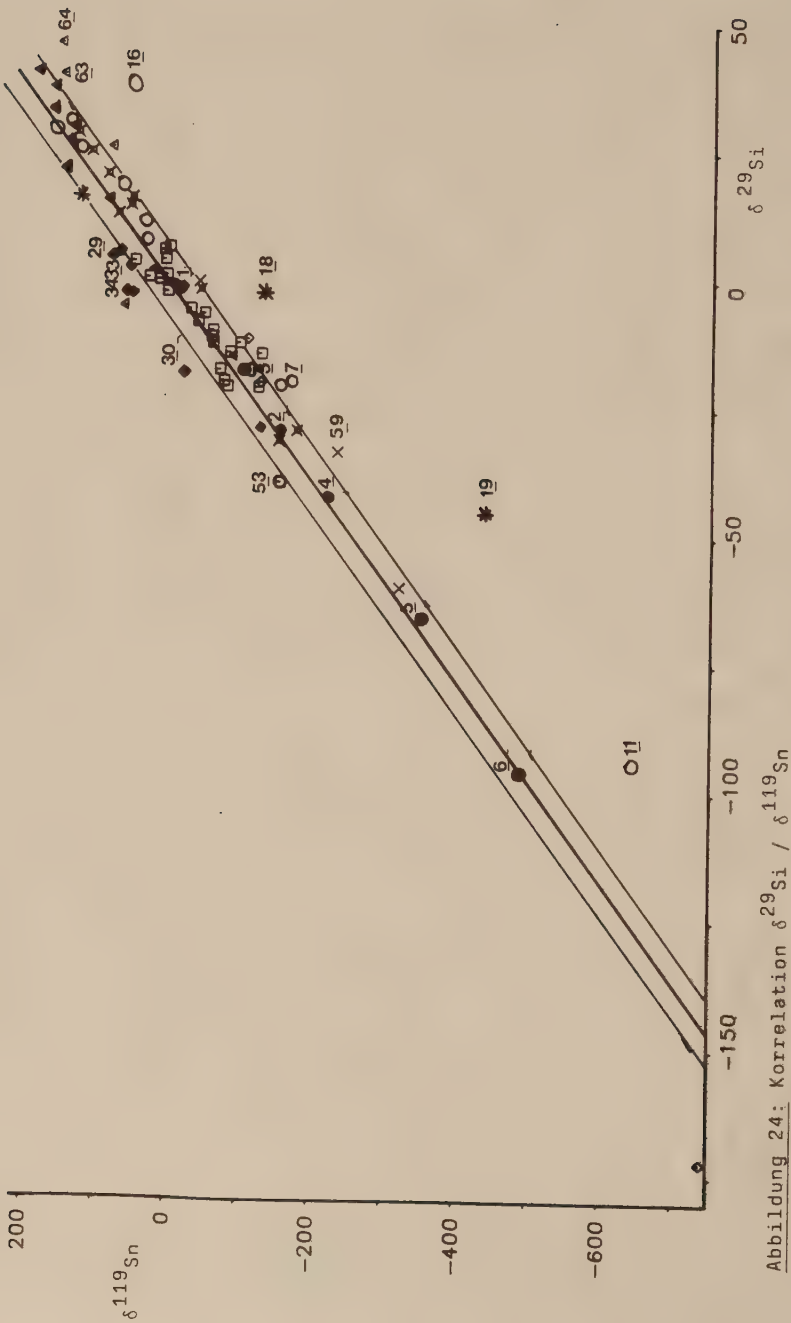


Abbildung 24: Korrelation $\delta^{29}\text{Si}$ / $\delta^{119}\text{Sn}$

Für die Korrelation wurde ein Schwankungsbereich von ± 10 ppm angenommen (dunkel eingezeichnete Linien), der den Unterschied in den Meßbedingungen (Lösungsmittelleffekte, Temperaturschwankungen, Probenkonzentrationen usw.) Rechnung tragen soll. Verzeichnis der verwendeten Symbole: siehe folgende Seite.

Verzeichnis, der in Abbildung 18 verwendeten Symbole

●	Tabelle 26a	Ausgleichsgerade
○	Tabelle 26b	Halogenverbindungen
*	Tabelle 26c	Sauerstoffverbindungen
▲	Tabelle 26d	Schwefelverbindungen
◆	Tabelle 26e	Stickstoffverbindungen
▣	Tabelle 26f	Kohlenstoffverbindungen
×	Tabelle 26g	Hydride
△	Tabelle 26h	Übergangsmetall-Verbindungen
◇	Tabelle 26i	Metall(IVa)-Metall(IVa)- Verbindungen
⊠	Tabelle 26k	cyclische Metallverbindungen

- i) bei zunehmender Halogenidsubstitution ($n \neq 1 \rightarrow 4$) werden größere Abweichungen von der Korrelation gefunden (die ^{29}Si - bzw- ^{119}Sn -Resonanzen werden jeweils zu niedrigeren Frequenzen verschoben (10, 9, 8, 7);
- ii) die Abweichungen innerhalb der Brom-Verbindungen ist größer als in den Chlor-Verbindungen (11, 12, 13, 14 i.Vgl. zu 7, 8, 9, 10);
- iii) mit zunehmender Größe (abnehmender Elektronegativität) des Halogenids ($\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$) sind die Abweichungen der Resonanzen in Richtung niedrigerer Frequenzen (10, 14, 15).

Obwohl die Trends für die ^{29}Si - und ^{119}Sn -Halogen-Verbindungen insgesamt analog sind, werden doch merklich unterschiedlich starke Effekte auf $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ gefunden. Besonders augenfällig sind dabei die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten für $\delta^{119}\text{Sn}$ in den Zinnhalogeniden SnHal_4 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) und MeSnBr_3 .

Metall-Sauerstoff-Verbindungen (Tabelle 26c; Verbindungen 17 - 19)

Organozinnbisalkoxide und -trisalkoxide haben die Tendenz in Lösung zu assoziieren. Die ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen sind daher ein gutes Indiz zur Bestimmung der Koordinationszahl (die Abschirmung des M-Kerns wächst mit steigender Koordinationszahl). $\delta^{119}\text{Sn}$ für 18 (-126.3) weist auf ^{119}Sn in der Koordinationszahl 5 hin, der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Wert von -434.0 für 19 auf ein sechsfach koordiniertes Zinnatom.

Metall-Schwefel-Verbindungen (Tabelle 26d; Verbindungen 20 - 26)

Für die Verbindungen 20, 21 und 22 stehen die ^{29}Si - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung. Dies bedeutet, daß analoge Strukturen in Lösung vorliegen und gleiche Substituenteneinflüsse auf δM gelten. Größere Unterschiede bestehen dagegen zwischen $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ in 23 und 24 bzw. 25 und 26. In den cyclischen Verbindungen 25 und 26 zeigt sich die Abhängigkeit von δM von den Bindungswinkeln. Während der Winkel in dem fünfgliedrigen Zinn-Heterocyclus 25 signifikant vom idealen Tetraederwinkel abweicht wird für die Zinnverbindung 26 ein annähernd "normaler" Wert von 109° angenommen (deswegen ist auch $\delta^{119}\text{Sn}_{26}$ "normal"). Wesentlich drastischere Auswirkungen sollte dagegen der Ringschluß zu 25 bzw. 26 auf $\delta^{29}\text{Si}$ sein. Die Abweichungen von der offenkettigen Vergleichsverbindung 21 (Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen für die Sechsring-Verbindung, zu höheren Frequenzen für die Fünfring-Struktur) lassen eine starke Verzerrung der idealen Tetraedersymmetrie am Si-Atom vermuten.

Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen (Tabelle 26e; Verbindungen 27 - 35)

Wie bereits für die Halogen- und Sauerstoff-Verbindungen festgestellt, beeinflussen elektronegative Substituenten die Abschirmung von ^{29}Si und ^{119}Sn auf unterschiedliche Weise. So liegen die ^{119}Sn -Resonanzen bei höheren Frequenzen als aus der Korrelation mit $\delta^{29}\text{Si}$ erwartet. Elektronegative Substituenten verursachen durch den Abzug von Elektronendichte ein Ungleich-

gewicht in der Elektronenverteilung am zentralen Metallatom (P_u wird größer) und damit eine Verschiebung der M-Resonanzsignale zu höheren Frequenzen (für Me_3MNR_2). Mit zunehmender Substitution mit $-NR_2$ werden die Resonanzsignale zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies kann eine Folge des größeren sterischen Anspruchs der NR_2 -Gruppen (Verschiebung der Resonanzsignale zu niedrigeren Frequenzen), vor allem auf $\delta^{29}Si$ sein. Aufgrund energetisch tief liegender d-Orbitale am Zinnatom ist aber auch die Möglichkeit zu π - σ -Wechselwirkungen gegeben.

Metall-Kohlenstoff-Verbindungen (Tabelle 26f; Verbindungen 36 - 57)

Substituenten mit großem sterischen Anspruch führen durch Verzerrung der Bindungswinkel zu einer Entschirmung des M-Kerns. Durch die, im Vergleich zu $Sn-C$, kürzere $Si-C$ Bindung sind diese Effekte auf $\delta^{29}Si$ stärker als auf $\delta^{119}Sn$ (36 - 38)

Handelt es sich um ungesättigte Verbindungen (Aryl, Vinyl, Alkynyl), werden die ^{29}Si - und ^{119}Sn -Resonanzsignale bei niedrigeren Frequenzen gefunden. Im Fall der Phenyl- und Vinyl-Verbindungen 40 - 49 kann diese Beobachtung durch eine möglich π -Überlappung zwischen den d-Orbitalen und dem ungesättigten System erklärt werden (($d, \sigma^* - \pi$)Hyperkonjugation). Innerhalb der Zinnverbindungen 40 - 43 wird eine lineare Zunahme für die Abschirmung von ^{119}Sn gefunden. Diese Linearität trifft auch noch für die Siliciumverbindungen 1 -> 40 -> 41 zu, für 41 -> 42 -> 43 wird dieser Trend nicht mehr gefunden. Eine mögliche Ursache kann im sterischen Anspruch der

Phenylgruppen liegen.

Eine ähnliche Additivität auf die Abschirmung von ^{119}Sn wird für die Vinyl-Verbindungen 45, 47, 48, 2 erhalten, während dies für die analogen Silicium-Verbindungen nicht zutrifft (besonders in 47, 48).

Allgemein bewirken Alkynylsubstituenten eine gute Abschirmung des betreffenden Metallatoms (steigt mit zunehmender Anzahl der Alkynylreste). In Monoalkynyl-Verbindungen $\text{Me}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (52) verursacht die Substitution H gegen SiMe_3 (50) bzw. SnMe_3 (51) eine Verschiebung der M-Resonanzsignale zu niedrigeren Frequenzen.

Übergangsmetall-Verbindungen (Tabelle 26h; Verbindungen 61 - 65)

In den Zinn-Verbindungen mit Sn-M Bindung (Co, Mn, Fe) nimmt die Abschirmung von ^{119}Sn ab. Dieser Effekt wird auf eine Abnahme in ΔE (durch $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Überlappungen entstehen energetisch tiefliegende angeregte Zustände) und damit auf eine absolute Zunahme im paramagnetischen Term bzw. auf ein dipol-induziertes Feld durch die Carbonylgruppen zurückgeführt. (70)

Metall(IVa)-Metall(IVa)-Verbindungen (Tabelle 26i; Verbindungen 66 - 68)

Starke Abweichungen von der $^{29}\text{Si}/^{119}\text{Sn}$ -Korrelation werden für diese Verbindungstypen erhalten, in denen mindestens eine Si-Sn- bzw. Sn-Sn-Bindung vorliegt. Dabei ist die Abschirmung des ^{119}Sn -Kerns für 66 und 67 besser als aus dieser Korrelation zu erwarten ist. Stellt man jedoch die, i.Vgl. zum ^{29}Si -Kern, stärkere Polarisierbarkeit des ^{119}Sn -Kerns in Rechnung,

läßt sich dieser Abschirmungsgewinn auf die elektronische Struktur der Sn-M-Bindung zurückführen.

Cyclische Metallverbindungen (Tabelle 26k; Verbindungen 70 - 77)

Anders als in den Zinn-Schwefel-Verbindungen (25, 26) werden in den Ringverbindungen 70 und 71 sowohl für $\delta^{29}\text{Si}$ wie auch für $\delta^{119}\text{Sn}$ eine starke Abhängigkeit von den endocyclischen Bindungswinkeln gefunden. Die Verzerrung der tetraedischen Umgebung von ^{119}Sn führt zu einer in etwa gleich starken Abnahme (für Fünfringstruktur) bzw. Zunahme (für Sechsringstruktur) in der Abschirmung von ^{119}Sn . Die Daten für die analogen Silicium-Verbindungen zeigen einen größeren Effekt für das fünfgliedrige Ringsystem. Gleiches gilt auch für die bessere Abschirmung von ^{119}Sn in 72.

Im Vergleich der Heterocyclen 73 - 76 werden die ^{119}Sn -Resonanzsignale um ca. 20 ppm bei niedrigeren Frequenzen beobachtet als aus der $\delta^{29}\text{Si}/\delta^{119}\text{Sn}$ -Korrelation errechnet. Diese Feststellung steht in guter Übereinstimmung mit $\delta^{119}\text{Sn}$ für 70 ($\Delta\delta^{119}\text{Sn} = 30 \text{ ppm}$). Das bedeutet, daß die elektronischen Substituenteneffekte auf $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ in 73 - 76 analog sind und sich nur die mehr oder weniger starke Verzerrung der endocyclischen Bindungswinkel in den Fünfringen auf die chemischen Verschiebungen (vor allem auf $\delta^{29}\text{Si}$) auswirkt.

In den Verbindungen 77 scheint die sterische Belastung und die Abweichungen von der Tetraedersymmetrie am Siliciumatom weniger stark zu sein. Deshalb ergibt sich hier eine, innerhalb der Fehlergrenzen, gute Übereinstimmung von $\delta^{29}\text{Si}$

und $\delta^{119}\text{Sn}$.

Zusammenfassung

Im Allgemeinen ergibt sich für $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{119}\text{Sn}$ eine gute Korrelation, wenn

- i) die Substituenten am Zentralatom keine große sterisch Belastung zur Folge haben (größerer Effekt auf $\delta^{29}\text{Si}$ als auf $\delta^{119}\text{Sn}$ durch die längere Sn-R-Bindung);
- ii) das Metallatom nicht Teil eines Ringsystems ist (die Verzerrung der endocyclischen Bindungswinkel in den fünfgliedrigen Ringsystemen verursacht eine Abweichung um ca. 20 ppm ($\Delta\delta^{119}\text{Sn}$) von der berechneten Korrelation);
- iii) bei elektronegativen Substituenten X (X = Hal, OR, SR, NR₂, PR₂) Mehrfachbindungsanteile ($\sigma - \pi$) nicht bestehen;
- iv) die Bindungspartner keine Elemente mit leichter Polarisierbarkeit (z.B. H, Sn, schwere Elemente der 3. Nebengruppe) sind (dadurch wächst die Abschirmung von ^{119}Sn bezüglich der Korrelation von $\delta^{29}\text{Si}$ / $\delta^{119}\text{Sn}$).

$$5.2.2 \quad {}^1J({}^{199}\text{Sn}^{13}\text{C}) / {}^1J({}^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$$

Allgemeines

Zu den Kopplungskonstanten J tragen verschiedene Terme bei, die dem Produkt der magnetogyrischen Verhältnisse proportional sind. Sowohl ${}^{29}\text{Si}$ wie auch ${}^{119}\text{Sn}$ gehören zu den Elementen, die eine offene s-Schalen-Konfiguration besitzen und ein negatives gyromagnetisches Verhältnis haben ($\gamma_{{}^{29}\text{Si}} = -5.3188$; $\gamma_{{}^{119}\text{Sn}} = -10.021$). Um eine günstigere Vergleichsbasis, unabhängig von den kernmagnetischen Eigenschaften, zu schaffen, kann die reduzierte Kopplungskonstante K nach

$$\eta_K(AX) = \frac{4\pi^2}{h} \frac{\eta_J(AX)}{\gamma_A \gamma_X}$$

berechnet werden. (90) Die Größe von $\eta_K(AX)$ setzt sich dann aus Beiträgen des Spin-Dipol-Terms, der Spin-Orbital-Terme und des Fermi-Kontakt-Terms zusammen. In den meisten Fällen nimmt man an, daß der Fermi-Kontakt-Term dominiert. Neben den Valenz-s-Elektronendichten $\psi(0)^2$, spielt besonders die "wechselseitige Polarisierbarkeit" Π_{AB} der koppelnden Kerne eine große Rolle, die damit Größe und Vorzeichen von K bestimmt. (106)

$$K_{AB} = \frac{4}{9} \mu_0^2 \mu_B^2 \psi_A(0)^2 \psi_B(0)^2 \Pi_{AB}$$

Der komplexe Term Π_{AB} kann durch eine grobe Vereinfachung ersetzt werden: (118)

$$\Pi_{AB} = \Delta E^{-1} p_{s(A)s(B)}^2$$

ΔE^{-1} ist die mittlere Anregungsenergie und $P_{s(A)s(B)}^2$ der "s-Charakter" der A-B-Bindung. Der experimentelle Befund, daß ${}^1K({}^{207}\text{Pb}{}^{13}\text{C}\equiv)$ in $\text{Et}_3\text{Pb-C}\equiv\text{C-H}$ ein negatives Vorzeichen besitzt, (62) zeigt, daß die Vereinfachung unter Annahme einer konstanten mittleren Anregungsenergie ΔE^{-1} nicht gerechtfertigt ist (ΔE -Annäherung erlaubt keine Umkehr des Vorzeichens für 1K).

Für ${}^1K({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C})$ und ${}^1K({}^{29}\text{Si}{}^{13}\text{C})$ werden meist positive Vorzeichen erhalten (${}^1J(\text{M}{}^{13}\text{C})$ ist dann negativ), wenn das s-Überlappungsintegral zwischen ${}^{119}\text{Sn}$ bzw. ${}^{29}\text{Si}$ und ${}^{13}\text{C}$ groß ist.

Korrelation ${}^1K({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C}) / {}^1K({}^{29}\text{Si}{}^{13}\text{C})$ (Tabelle 27)

Bei der Korrelation ${}^1K({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C}) / {}^1K({}^{29}\text{Si}{}^{13}\text{C})$ sollte ein Verhältnis von ungefähr 4 gefunden werden, wenn

- i) in beiden Fällen der Fermi-Kontakt-Mechanismus dominiert;
- ii) in den unterschiedlichen Verbindungstypen gleiche Änderungen in der Atomhybridisierung und/oder der effektiven Kernladungen am ${}^{119}\text{Sn}$ - bzw. ${}^{29}\text{Si}$ -Kern erfolgt; und
- iii) die Annahme einer konstanten mittleren Anregungsenergie ΔE richtig ist.

Werden diese Bedingungen erfüllt, entspricht das Verhältnis der reduzierten Kopplungskonstanten dem Verhältnis der Valenz-s-Elektronendichten

$$\Psi_{\text{Sn}(s)}(0)^2 / \Psi_{\text{Si}(s)}(0)^2 = 4.4 ,$$

da mit zunehmender Größe von M (entspricht der Zunahme der Valenz-s-Elektronendichte) auch $|^1K(M^{13}C)|$ wächst.

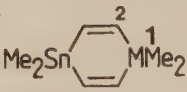
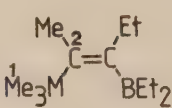
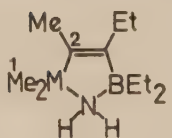
In Tabelle 27 wurden Daten für die Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$, $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^1K(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ aus der Literatur zusammen mit einigen neuen heterocyclischen Vergleichsverbindungen zusammengestellt und der Quotient aus $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^1K(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ berechnet. Dabei ergeben sich in den meisten Fällen Werte zwischen $4.2 \pm 20\%$. Größere Schwankungen treten dann auf, wenn die formale Hybridisierung des Kohlenstoffs in M-C sich von sp^3 nach sp ändert. Die Annahme einer konstanten mittleren Anregungsenergie ΔE ist dann nicht mehr richtig. Zudem können auch Spin-Orbital-Terme und/oder der Spin-Dipol-Term unterschiedliche Beiträge zu den Kopplungen liefern.

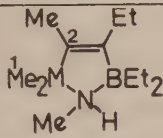
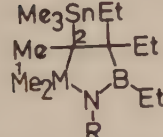
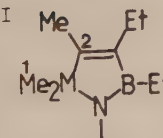
Besonders große Abweichungen erwartet man aber auch, wenn eine Änderung der Bindungspolaritäten durch die Einführung elektronegativer Substituenten am Metallatom erfolgt. Durch die stärkere Polarisierbarkeit des ^{119}Sn -kerns i. Vgl. zu ^{29}Si haben negative Beiträge zu Π_{AB} eine Abnahme in $|^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})|$ zur Folge ($^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) / ^1K(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ wird dadurch ebenfalls kleiner). Derartige Effekte sind besonders dann zu berücksichtigen, wenn es sich um Alkynyl- oder Alkenyl-Verbindungen handelt (Sn-C= polarer als Si-C= ; für $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{sp})$ bzw. $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{sp2})$). Ebenso führt die Substitution von sp^3 -Kohlenstoffatomen durch elektropositive Gruppen (z.B. $-\text{MMe}_3$; $\text{M} = \text{Sn}$) zu merklichen Änderungen in Π_{AB} und damit in $^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$.

Ein Vergleich der $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ - und $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ -Werte von XIV, XV, XVI, XVII und XVIII (Tabelle 27) sollte eine

Aussage darüber ermöglichen, ob in den Silicium- und Zinn-Verbindungen analoge Verhältnisse bezüglich ihrer Ringstruktur und Bindungspolaritäten vorliegen. Sehr auffällig sind die großen Änderungen von $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ zwischen XIV und XV, XVI, XVII, während $^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ relativ konstant bleibt (äußert sich in einer Abnahme im Verhältnis aus $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$ und $^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_{\text{Me}})$). Dagegen wächst die Kopplung $|^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})|$ innerhalb der Vergleichsverbindungen stärker als $|^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}=\text{C})|$. Diese, im Verhältnis zu $^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}=\text{C})$ größeren Schwankungen in $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}=\text{C})$ werden aus der Größe und der damit besseren Polarisierbarkeit von ^{119}Sn verständlich. Da die Quotienten aus $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ und $^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ innerhalb dieser Verbindungsreihe relativ konstant bleiben (und aus dem analogen Gang der ^{29}Si - und ^{119}Sn -chemischen Verschiebungen (vgl. 5.2.1)) muß man annehmen, daß für die Änderung der NMR-Daten der Silicium- und der analogen Zinn-Verbindungen die gleichen Faktoren ausschlaggebend sind.

Tabelle 27: $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) / ^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$

		$^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$	$^1\text{K}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) / ^1\text{K}(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$
I	Me_4M	337.8	30.0	8.5	3.53
II	Me_3MH	352.0	31.3	8.5	3.68
III	Me_3MCl	377.9	33.6	9.6	3.50
IV	$\text{Me}_3\text{M}^t\text{Bu}$	295.7	26.3	8.6	3.06
V	$\overset{1}{\text{Me}_3\text{M}}-\overset{2}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{Me}$	1 400.7	35.6	9.4	3.79
		2 405.6	36.0	13.2	2.73
VI	$\overset{1}{\text{Me}_3\text{M}}-\overset{2}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{H}$	1			
		2 415.5	36.6	14.2	2.58
VII	(cis)- $\overset{1}{\text{Me}_3\text{M}}-\overset{2}{\text{C}}=\text{C}-\text{H}$	1 346.9	30.8	10.7	2.58
		2 464.6	41.2	-	-
VIII	$(\text{Me}_3\text{M})_2$	244.9	21.75	7.3	2.98
IX	$(\text{Me}_3\text{M})_3\text{N}$	366.0	32.5	9.5	3.42
X	Me_2MCl_2	469.4	41.7	11.4	3.66
XI	$\text{Me}_2\text{M}(\text{MMe}_3)_2$	179.4	15.9	6.2	2.56
XII		1 354.0	31.4	8.7	3.61
		2 540.0	41.7	11.5	3.63
XIII	MeMCl_3	691.7	61.4	14.5	4.23
XIV		1 320.0	28.4	8.6	3.3
		2 540.0	47.9	11.9	4.03
XV		1 282.5	25.1	8.7	2.88
		2 695.3	61.7	14.3	4.32

		$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$	$^1K(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$	$^1K(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})/^1K(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$
XVI		1 283.2	25.2	8.7	2.89
		2 677.0	60.2	-	-
XVII		1 283.5	25.2	8.9	2.83
		2 374.3	33.2	9.8	3.4
XVIII		1 328.9	29.2	8.4	3.5
		2 603.0	53.6	13.08	4.1

Anmerkungen zu Tabelle 27:

Literatur der Werte $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$: I - III, VII und IX, (93)

VI und VII, (61)

XII, (53) IV, (137) V, (100)

X, XIII, (138) XIV, (56)

Literatur der Werte $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$: I - XI, (61) XII, (53)

XIII, (71) XIV (56)

6 EXPERIMENTELLES

6.1 Allgemeines

Da die meisten der verwendeten Chemikalien oxidations- und/oder hydrolyseempfindlich sind, wurden alle Versuche unter Stickstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Für Umsetzungen bei -78°C wurden Isopropanol/Trockeneis-Bäder in Rührdewar-Gefäßen verwendet.

Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden gereinigt, getrocknet und entgast.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Folgende Geräte standen für die Messungen zur Verfügung:

NMR: Jeol FX 90 zur Aufnahme von ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren

Bruker WP 200 PFT-Spektrometer zur Aufnahme von ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N -, ^{15}N -, ^{29}Si -, ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren.

Alle Proben wurden unter Stickstoff abgefüllt. Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden in 5mm-Rohren vermessen, alle anderen NMR-Spektren in 10mm-Rohren. Als interne Locksubstanzen wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet. Soweit nicht anders vermerkt wurden die NMR-Spektren von ca. 20 - 30% Lösungen der untersuchten Substanzen bei $27 - 28^{\circ}\text{C}$ aufgenommen.

Als Standard dienten:

^1H (200.13 MHz)	TMS, intern
^{11}B (64.21 MHz)	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, extern
^{13}C (50.29 MHz)	TMS, intern
	TMS, extern ($\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$,
	$\text{CDCl}_3 = 77.0$, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$)

^{14}N (14.57 MHz)	NaNO_3 (1M in H_2O), extern
^{15}N (20.28 MHz)	CH_3NO_2 (0.1M in CDCl_3), extern
^{29}Si (39.73 MHz)	TMS, extern
^{31}P (81.01 MHz)	85% H_3PO_4 , extern
^{77}Se (38.17 MHz)	Me_2Se , extern
^{119}Sn (74.63 MHz)	SnMe_4 , extern

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Verschiebungen zu hohen Frequenzen relativ zum Standard erhalten positive Vorzeichen.

Zur Aufnahme der Heterokern-NMR-Spektren wurden folgende Pulsfolgen verwendet:

- ^{119}Sn : ^1H inverse gated decoupling zur NOE-Unterdrückung
- ^{15}N : INEPT- bzw. refokussierende INEPT-Pulssequenz
- ^{29}Si : DEPT- bzw. refokussierende INEPT-Pulssequenz
mit $^2J(^{29}\text{Si}^1\text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$

IR: Perkin-Elmer-325-Spektrometer

Alle Proben wurden kompensiert in Lösung vermessen.

Massenspektren: Varian-CH-7-Spektrometer

Röntgenstrukturanalyse: Datensammlung: SYNTEX R3-Diffraktometer

Strukturlösung: SHELXTL-Programm

6.2 Ausgangsverbindungen

Im Handel erhältlich waren:

Propin (Matheson), $^n\text{Buli}$ /Hexan, $^t\text{Buli}$ /Pentan, Isopropylamin, Butylamin, tert.-Butylamin, o- und m-Trifluormethylanilin, o-Fluoranilin, o,o'-Difluoranilin, o- i Propylanilin, Pyrazol, Thiazol, 4-Methylthiazol, Benzthiazol, Benzoxazol, Benzimidazol, 2-Brompyridin, 3-Bromthiophen, 1,2,4-Triazol, 2-Methylbenzoxazol, N-Methylimidazol.

Im Labor standen zur Verfügung:

BMe_3 , BEt_3 , B^iPr_3 , B^iBu_3 , $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_9)_3$, SnMe_4 , SnPh_4 , Me ,
 Ph_2SnCl_2 , $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$, $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnMe}_3$, $\text{EtB}(\text{SMe})_2$,
 Me_2SnH_2 , Ph_2PH , PhPH_2 , PhAsH_2 , $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NMe}$.

Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen:

(Für die Überlassung der folgenden Verbindungen sei
an dieser Stelle herzlich gedankt.)

LiN^iPr_2 , $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Chr. Euringer); 9-Fluorenyl-Li
(B. Glaser); $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ (P. Otto); $\text{LiN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$ (A. F
1,2,4-Diazaphosphol, 1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol (A
peter).

Selbst dargestellte Ausgangsverbindungen:

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$, ⁽⁷⁷⁾ Me_3SnOH , ⁽⁷⁸⁾ N-Methyltriazol, N-M
benzimidazol, ⁽⁷⁹⁾ Bz_2SnCl_2 , ⁽⁸⁰⁾ $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me})_2$, ⁽⁸¹⁾
 $\text{MeB}(\text{SeMe})_2$, (Me_2Se_2) , ⁽⁸²⁾ NaSeMe , ⁽⁸³⁾ $\text{MeB}(\text{SeMe})_2$, ⁽⁸⁴⁾

6.3 Organoborierungsreaktionen

6.3.1 Umsetzungen von $\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$ (10) mit BR^1_3
($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^i\text{Bu}, \text{C}_5\text{H}_9$)

a) in Hexan

Allgemeine Vorschrift:

In einem Schlenkkolben wird eine Suspension von 10 ir
vorgelegt (bei -78°C) und die gewünschte Menge an BR^1_3
zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur ist d
für BMe_3 und BEt_3 bereits abgeschlossen (klare, gelbe
während dies für die anderen Triorganylborene erst na
auf 60°C für 1h der Fall ist. Nach dem Einengen verbl
gelbliches Öl, das NMR-spektroskopisch untersucht wir

Versuche, die Produkte mittels Destillation bei 10^{-3} Torr zu reinigen, führen zur Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Zinn und Polymerisation. Auch bei der Chromatographie an neutralem Al_2O_3 können keine definierten Produkte mit Hexan oder Benzol eluiert werden.

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$					BR^1_3			Reaktions-		Produkte	
R	R ²	g	mmol	ml	LM	R ¹	g	mmol	temp.	dauer	
Bz	Ph	1.0	2.0	25		Et	0.25	2.5	60°C	1h	<u>11</u> (30%), <u>12</u> (40%) <u>13</u> (30%)
Me	Me	1.1	4.8	40	C_5H_9		1.05	4.8	65°C	12h	<u>11</u> (54%), <u>13</u> (14%) <u>17</u> (30%)
Me	Me	0.73	3.2	30		ⁱ Bu	0.73	4.0	60°C	1h	<u>11</u> (>90%)
Bz	Ph	0.7	1.4	15		ⁱ Pr	0.2	1.4	60°C	1h	<u>11</u> (100%)
Me	Ph	1.4	4.0	30		Et	0.78	8.0		-	<u>13</u> (>95%)

b) in Methylenchlorid

Synthese des 4-Dialkylboryl-2,6-dihydro-2,6-distanna-1,3,5,7,8-pentaalkylnaphthalins 17

Durchführung:

Eine Lösung des Bis(alkinyl)stannans in Methylenchlorid (ca. 20ml) wird bei -78°C mit der entsprechenden Menge an Trialkylboran (Stöchiometrie 2:1) versetzt (langsam) (die volummetrisch bestimmte Menge an Trimethylboran wird bei -190°C auf die Lösung kondensiert). Die Reaktionsmischung wird im Rührdewar sehr langsam auf Raumtemperatur gebracht (über Nacht). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt 17 als orangerotes Öl zurück. Weitere Reinigungsversuche (Kristallisieren aus Pentan und Chromatographieren über neutralem

Al_2O_3) gelangen nicht.

Auf diese Weise können folgende Verbindungen 17 erhalten werden:

$\text{R}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2)_2$				BR^1_3			Produkt		Nebenprodukt
R	R^2	g	mmol	R^1	g	mmol	%Ausbeute		
Me	Me	1.3	5.7	Me		2.85	<u>17a</u>	70%	<u>14</u>
Me	Ph	2.7	7.7	Me		3.85	<u>17d</u>	90%	<u>14</u> (10%)
Me	Me	0.7	3.2	ⁱ Pr	0.72	1.6	<u>17b</u>	70%	<u>11</u> (30%)

Die Synthese von 17 gelingt bei gleicher Durchführung für die folgenden Edukte nicht:

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me})_2/\text{BEt}_3$ (Produkte: 11, 13, 14); $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2/\text{BMe}_3$ (Produkte: 12, 14); $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_2/\text{BEt}_3$ (Produkt: 12).

Die Verbindung 17c ($\text{R} = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{C}_5\text{H}_9$) entsteht zu etwa 30% bei der Organoborierung von $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me})_2$ mit $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_9)_3$ (Verhältnis 1:1) in Hexan (Vorschrift a)).

6.3.2 Synthese des (E)-2-dimethyl(chloro)stannyl-3-diethylboryl-2-pentens 19

Zur Komproportionierung wird eine Mischung aus 6.81 g (30 mmol) $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me})_2$ und 7.26 g (33 mmol) Me_2SnCl_2 (ein Überschuß an Me_2SnCl_2 ist nötig, um das Gleichgewicht auf die Seite des Chloro(alkinyl)stannans zu verschieben) in 30 ml Methylenchlorid über Nacht bei RT gerührt (ersatzweise 2h erhitzen auf 60°C). Die Reaktionsmischung wird anschließend auf -78°C abgekühlt und 8.4 ml (60 mmol) BEt_3 rasch zugegeben. Die Reaktion ist nach Erreichen von RT bereits abgeschlossen (gelbe

Lösung). Nach Entfernen des Lösungsmittels (ÖV) wird der Rückstand über eine kurze Festkörperbrücke im ÖV (10^{-2} Torr) destilliert. Dabei sublimiert zunächst überschüssiges Me_2SnCl_2 (wird mit einem Heißluftföhn weggefühnt), anschließend geht 19 als farblose Flüssigkeit über.

Sdp. $81^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr

Ausbeute: 14.3 g $\hat{=}$ 74%

IR: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$ (w)

19 ist im Kühlschrank unbegrenzt stabil, bei RT tritt jedoch langsam Zersetzung ein.

6.3.3 Synthese der 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratole 22 aus 20 und BR^1_3

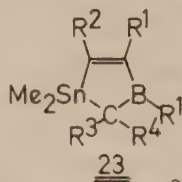
Allgemeine Vorschrift:

Bei RT wird die Lösung des Bis(alkinyl)stannans 10 in Hexan mit der entsprechenden Menge an 21, im Verhältnis 2:3 versetzt (der Überschuß an 21 verschiebt das Gleichgewicht zu >90% in Richtung des Diethylamino(alkinyl)stannans 20) und 2h auf 60°C erhitzt. Danach wird das Trialkylboran unverdünnt in einer Portion zugegeben (die volumetrisch bestimmte Menge an BMe_3 wird auf die, im Vakuum entgaste Lösung kondensiert). Nach dem Auftauen wird noch 1h auf $60 - 70^\circ\text{C}$ erwärmt (bei BMe_3 nicht erforderlich). Hexan, überschüssiges 21 und Trialkylboran werden über 4h im Vakuum (10^{-2} Torr) bei $50 - 60^\circ\text{C}$ entfernt. Dabei bleibt ein braunes Öl zurück.

Für $\text{R} = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{Et}$ besteht dieses Öl zu über 90% aus reiner Verbindung 22b. Aus Pentan bilden sich zwar bei -78°C Kristalle, die bei RT aber zerfließen. Diese Reinigungsmethode erweist sich als sehr verlustreich, so daß für weitere Umsetzungen die rohen Produkte 22b verwendet wurden.

$R_2Sn(C\equiv C-R^2)_2$				$Me_2Sn(NEt_2)_2$			BR^1_3		LM	Produkt	Folgeprodukt
R	R ²	g	mmol	g	mmol		g	mmol	ml	%	
Me	Me	2.27	10	4.4	15	Et	2.45	25	30	93	-
Me	Ph	0.93	2.7	1.18	4.0	Et	0.66	6.8	5	90	-
Me	Me	1.38	6.1	2.73	9.1	Me		15.2	10	50	-
Me	Me	0.77	3.4	1.49	5.0	C ₅ H ₉	1.8	8.4	8	90	<u>23c</u>
Me	Me	0.7	3.0	1.36	4.6	ⁱ Bu	1.4	7.6	8	50	<u>23b</u>
Me	Me	1.16	5.1	2.28	7.7	ⁱ Pr	1.8	12.8	10	-	<u>23a</u>

Für die Trialkylborane BR^1_3 ($R^1 = ^iPr, ^iBu, C_5H_9$) können durch schnelle Folgereaktionen zu den 1,2-Dihydro-1,3-stannaborolen 23 die Verbindungen 22 nicht isoliert werden (für $R^1 = ^iPr$) oder nur im Gemisch mit 23 ($R^1 = ^iBu, C_5H_9$) erhalten werden.



Nr.	R ³	R ⁴	R ¹	Reaktionsbedingungen		Sdp.	Ausbeute
					dauer		
<u>23a</u>	Me	Me	ⁱ Pr	sofortige Reaktion		75°C/10 ⁻²	3.7 g ± 90%
<u>23b</u>	H	ⁱ Pr	ⁱ Bu	50 - 70°C	12h	83°C/10 ⁻⁴	2.6 g ± 93%
<u>23c</u>	Cyclopentyl		C ₅ H ₉	RT	24h	-	-

6.4 Reaktionen der Organoborierungsprodukte

6.4.1 des (E)-2-dimethyl(chloro)stannyl-3-diethyl-2-pentens 19

a) mit Me_3SnH zu 24

Diese Umsetzung wurde im kleinen Maßstab durchgeführt und das Produkt im Gemisch nur NMR-spektroskopisch (NMR, IR) identifi-

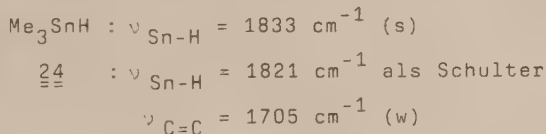
ziert.

Durchführung:

Zu 1.2 g (3.7 mmol) 19 wird in einem Hexan/C₆D₆- Gemisch (insgesamt ca. 2 ml) bei -78°C 0.62g (3.7 mmol) Me₃SnH zugegeben. Sofort nach Erreichen von RT wird die Reaktionsmischung auf 24 untersucht. Aus dem ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum geht hervor, daß dabei Edukte und Produkte im ungefähren Verhältnis 1:1 vorliegen. Nach längerem Stehen bei RT (ca. 24h) tritt Zersetzung ein (die anfangs farblose Lösung färbt sich rot und ein weißer Niederschlag entsteht).

NMR-Daten: siehe Tabelle 8, 9, 10

IR-Daten : kompensiert als Lösung in Hexan



b) mit Organyl-Lithium-Verbindungen RLi

R = ^tBu, ⁿBu

Auch diese Reaktionen wurden im kleinen Maßstab durchgeführt. Dazu wird die jeweilige Lösung von 19 bei -78°C mit der entsprechenden Menge (Stöchiometrie 1:1) an RLi versetzt. Nach Erreichen von RT werden die Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch (vgl Tabelle 8,9,10) untersucht. Für R = ^tBu und THF als LM trat eine sehr heftige Gasentwicklung (wahrscheinlich iso-Buten) auf.

<u>19</u>		Lösungsmittel		RLi-Lösung		Produkte
g	mmol					
			ml		mmol	
1.06	3.3	Hexan/C ₆ D ₆	2	ⁿ BuLi/Hexan	3.3	<u>26b</u> , <u>27b</u>
0.87	2.7	Pentan/C ₆ D ₆	2	^t BuLi/Pentan	2.7	<u>26a</u>
1.10	3.4	THF/C ₆ D ₆	2	^t BuLi/Pentan	3.4	<u>26a</u> , <u>27a</u>

R = 9-Fluorenyl (25c)

Zu einer Suspension von 0.78 g (4.5 mmol) 9-Fluorenyl-Lithium in 30 ml Toluol wird bei -78°C 1.46 g (4.5 mmol) 19 als Lösung in 5 ml Toluol rasch zugegeben. Nach dem Auftauen wird noch 1h zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich ein farbloser LiCl-Niederschlag. Nach Abfiltrieren und Entfernen von Lösungsmittel bleibt 26c als gelbe ölige Flüssigkeit zurück. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

NMR-Daten: Tabelle 8, 9, 10

R = 3-Thienyl (25d)

Der Halogen/lithium-Austausch erfolgte nach Literatur-Vorschrift (85). Zu einer 2.6 molaren ⁿBuLi-Lösung in Hexan (3 mmol) wird dazu bei -78°C eine etherische Lösung von 0.49 g (3 mmol) 3-Bromthiophen getropft. Anschließend wird bei tiefer Temperatur solange gerührt, bis ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach rascher Zugabe von 0.97 g (3 mmol) 19 in 3 ml Hexan wird die Kühlung entfernt. Bei Erreichen von Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen. Der Niederschlag wird abgefrittet und Lösungsmittel und ⁿBuBr im Vakuum entfernt. Die anschließende Destillation des gelben öligen Rückstandes liefert 0.98 g (88.5%) 26d als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. 110°C/10⁻² Torr.

NMR-Daten: Tabelle 8, 9, 10

Elementaranalyse: $C_{15}H_{27}BSSn$	ber. C	48.83%	H	7.38%
(368.95)	gef. C	48.74%	H	7.57%

R = 2-Methylbenzoxazolyl (25e)

0.66 g (5 mmol) 2-Methylbenzoxazol in 20 ml Et_2O werden auf $-78^{\circ}C$ gekühlt und dazu langsam 1.9 ml einer 2.6 molaren $nBuLi$ -Lösung in Hexan getropft. Nach 30 Min. bei $-78^{\circ}C$ erfolgt die rasche Zugabe von 1.6 g (5 mmol) 19 in 5 ml Hexan. Nun läßt man langsam auf RT erwärmen (Farbumschlag orange-dunkelrot-orange), entfernt (nach 12h Rühren bei RT) den größten Teil des Solvens im Vakuum, versetzt mit ca. 20 ml Hexan und frittet von ausgefallenem $LiCl$ ab. Nach Einengen der Lösung bleibt ein oranger Rückstand, der zu 50% aus 28 besteht (50% 2a). Aus Pentan bilden sich bei tiefer Temperatur gelbe Kristalle, die NMR-spektroskopisch rein sind (Smp. $134 - 137^{\circ}C$) (vgl. Tabelle 21).

c) mit $Me_3Sn-C\equiv C-SnMe_3$ zu 12t

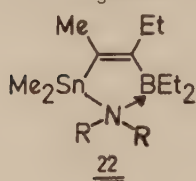
Zu 0.96 g (3.0 mmol) 19 in 3 ml C_6D_6 wird bei RT 1.1 g (3.0 mmol) des Alkynylstannans fest zugegeben. Dabei wird eine starke Wärmeentwicklung beobachtet. Die Reaktionsmischung wird NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Tabelle 5, 6) und anschließend das Lösungsmittel und entstandenes Me_3SnCl im Vakuum entfernt. Dabei wird 12t als gelbes Öl erhalten.

d) mit Metallamiden

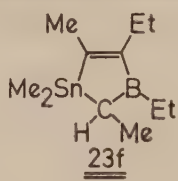
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Metallamid ($LiNEt_2$ wurde frisch hergestellt) wird in der

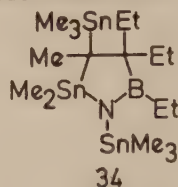
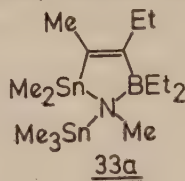
angegebenen Menge an Hexan oder Toluol bei -78°C vorgelegt und die stöchiometrische Menge an 19 in Hexan rasch zuge-
tropft. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und die
Reaktionsmischung kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abfritten
des LiCl-Niederschlages wird das Solvens im Vakuum abgezogen.
Ansatzgrößen und weitere Aufarbeitung siehe folgende Tabellen:



19



Metallamid



Produkte

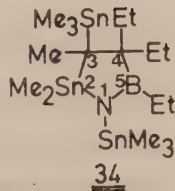
g	mmol	LM	ml		g	mmol	LM	ml	
3.1	9.6	Hexan	5	LiNEt ₂	0.76	9.6	Hexan	40	<u>22b</u>
3.5	10.8	Toluol	15	LiN ⁱ Pr ₂	1.13	10.8	Toluol	15	<u>22f</u> -> <u>23f</u>
5.0	15.5	Toluol	7	LiN(SiMe ₃) ₂	2.60	15.5	Toluol	30	<u>22g</u>
0.7	2.2	Toluol	2	MeN(SnMe ₃) ₂	0.78	2.2	Toluol	2	<u>33a</u>
2.8	8.6	Hexan	5	N(SnMe ₃) ₃	4.35	8.6	Hexan	10	<u>33b</u> -> <u>34</u>

Nr.	Aufarbeitung/Sdp.	Ausbeute	Elementaranalyse
<u>23f</u>	Destillation $71^{\circ}\text{C}/10^{-2}$	2.95g $\hat{=}$ 94%	C ₁₁ H ₂₃ BSn ber. 46.39 8.14 - (284.81) gef. 47.34 8.25 -
<u>22g</u>	-	6.1g $\hat{=}$ 88%	C ₁₃ H ₂₈ BNSi ₂ Sn (444.18) ber. 45.76 9.48 3.15 gef. 46.49 9.58 4.24
<u>33a</u>	Destillation $105^{\circ}\text{C}/10^{-2}$	0.8g $\hat{=}$ 76%	-
<u>34</u>	Destillation $100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$	3.0g $\hat{=}$ 55.6%	C ₁₇ H ₄₂ BNSn ₃ ber. 32.54 6.74 2.23 (627.41) gef. 32.72 6.82 3.06
<u>34</u>	Kristallisiert in der Vorlage langsam aus (Smp. $52-54^{\circ}\text{C}$).		

NMR-Daten: 23f Tabelle 12

Verbindungen 22 und 33 Tabelle 13, 14, 15

NMR-spektroskopische Daten von 34 (in C_6D_6):



$$\delta^{119}Sn: 1' 50.8 \quad {}^2J({}^{119}Sn^{117}Sn) = 23.7 \text{ Hz}$$

$$2 \quad 142.5 \quad {}^3J({}^{119}Sn^{117}Sn) = 280 \pm 5 \text{ Hz}$$

$$3' 15.7 \quad {}^3J({}^{119}Sn^{117}Sn) = 280 \pm 5 \text{ Hz}$$

$$\delta^{11}B: 56.3$$

$$\delta^{14}N: -285.0$$

$$\delta^{13}C/nJ({}^{119}Sn^{13}C): (H_3C)_3Sn (1'') : -3.8 (377.0)$$

$$(H_3C)_2Sn (2') : +0.2 (275.3) \quad -4.9 (291.6)$$

$$C (3) : 35.9 (374.3; 358.1)$$

$$H_3C (3') : 33.9 (35.3; 35.3)$$

$$(H_3C)_3Sn (3'') : -6.2 (287.5; 13.6)$$

$$C (4) : 49.2 (\text{breit})$$

$$H_2C (4') : 22.8 (70.5) \quad 21.5 (40.7)$$

$$H_3C (4'') : 11.5 \quad - \quad 10.4 \quad -$$

$$H_3C-H_2C-B : 16.9 (\text{breit}) \quad 8.2$$

$$\delta^{1}H/nJ({}^{119}Sn^1H)$$

$$(H_3C)_3Sn : 0.19 (47.1) \quad 0.22 (55.4) (s)$$

$$(H_3C)_2Sn : 0.23 (47.9) (s)$$

$$H_3C (3'') : 1.42 (79.8; 96.0) (s)$$

$$H_2C (4'') : 1.84 (q), 1.94 (q)$$

$$H_3C (4''') : 0.86 (t), 0.85 (t)$$

$$H_3C-H_2C-B : 0.94 - 1.1 (m)$$

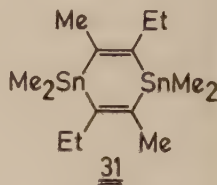
Synthese des 1,4-Distanna-2,5-cyclohexadiens 31

Zur Darstellung von 31 wird eine frisch hergestellte Suspension von LiNEt_2 (1.49 g $\hat{=}$ 18.85 mmol) in 15 ml Hexan bei -78°C mit 6.06 g (18.85 mmol) 19 in 7 ml Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf RT gebracht und zusätzlich für 5 Min. zum Sieden rehitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und alle flüchtigen Bestandteile im ÖV entfernt. Bei der anschließenden Destillation bei $94-96^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr werden 3.47 g (85%) 31 als farblose ölige Flüssigkeit erhalten.

Ms (20 eV): M^+ m/e 436 ca. 1%

218 100% $\text{M}^+ - 218$

NMR-spektroskopische Daten von 31 (in C_6D_6):



$\delta^{119}\text{Sn}$: -154.6 $^3J(^{119}\text{Sn}^{117}\text{Sn}) = 1477$ Hz

$\delta^{13}\text{C}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}$: -8.5 (308.2; 7.3)

$=\text{C}-\text{CH}_3$: 153.2 (524.9; 52.5)

$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 161.8 (531.0; 42.7)

CH_3 : 19.5 (75.7; 64.6)

CH_2 : 27.1 (69.0; 61.6)

CH_2-CH_3 : 14.7 (11.0; 11.0)

$\delta^1\text{H}$ ($^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$) $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}$: 0.13 (51.3) (s)

CH_3 : 1.91 (49.5; 12.5) (s)

CH_2 : 2.36 (63.1; 8.0) (q)

CH_2-CH_3 : 0.92 (t)

e) mit N-Lithiumketimid zu 35

Zur Darstellung des N-Lithiumketimids werden zu 3.21 ml einer 1.56 molaren ^tBuLi-Lösung in Pentan (entspricht 5 mmol) bei -78°C 0.52 g (5 mmol) einer etherischen Benzonitrillösung in ca. 5 ml Et₂O langsam getropft. Anschließend werden sofort 1.61 g (5 mmol) 19 in 5 ml Hexan zugegeben. Bei Erwärmen auf RT entsteht ein farbloser Niederschlag. Zum vollständigen Ausfällen des entstandenen LiCl wird die Lösung im ÖV eingengt und Pentan zugegeben. Nach Entfernen von LiCl und Lösungsmittel im ÖV bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der aus Pentan umkristallisiert wird. Die dabei erhaltenen Kristalle zerfließen bei RT.

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 13, 14, 15

f) mit N-metallierten Heteroaromaten

N-Pyrrolyl- und N-Indolyl-Lithium zu 37a und 37b

Die N-Azolyl-Lithium Verbindungen werden als Suspension in Hexan frisch hergestellt (Heteroaromat in Hexan bei -78°C vorlegen und ⁿBuLi/Hexan zutropfen; anschließend auf RT erwärmen lassen und kurz zum Sieden erhitzen). Die entsprechende Menge an 19 wird bei -78°C zugegeben, die Reaktionsmischung auf RT gebracht und 5 Min. auf 65°C erhitzt. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Solvens im Vakuum bleiben 37a und 37b als farblose ölige Flüssigkeiten zurück.

Heteroaromat	$n\text{BuLi}$						<u>19</u>		Ausbeute
	g	mmol	LM	ml	ml	mmol	g	mmol	
Pyrrrol	0.33	5.0	Hexan	15	1.9	5.0	1.61	5.0	1.74 g (99%)
Indol	0.59	5.0	Hexan	15	1.9	5.0	1.61	5.0	1.98 g (98.5%)

NMR-Daten: Tabelle 13, 14, 15

Elementaranalyse von <u>37a</u> :	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{BNSn}$	C%	H%	N%
	(351.90)	ber. 51.19	8.02	3.98
		gef. 50.82	8.20	3.54

N-Pyrrazolyl- und N-1,2,4-Diazaphospholyl-Lithium zu 39a, 39b
 Zu einer Suspension des N-metallierten Heteroaromaten wird bei -78°C die entsprechende Menge 19 als Lösung in Hexan getropft. Anschließend wird das Kühlbad entfernt, die Reaktionsmischung für 1h auf Rückfluß erhitzt und die gelbe Lösung von entstandenem LiCl abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im ÖV bleiben 39a und 39b als farblose ölige Flüssigkeiten zurück.

N-metallierter Heteroaromat	<u>19</u>								Ausbeute
	g	mmol	LM	ml	g	mmol	LM	ml	
<u>38a</u>	0.44	5.95	Toluol	15	1.91	5.95	Toluol	5	2 g (95%)
<u>38b</u>	0.58	6.28	Hexan	20	2.02	6.28	Hexan	5	2.1 g (91%)

NMR-Daten: Tabelle 13, 14, 15

Elementaranalyse von <u>39a</u> :	$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{Sn}$	C%	H%	N%
	(352.885)	ber. 47.65	7.71	7.94
		gef. 47.63	7.91	7.44

g) mit C-metallierten Heteroaromaten zu 41, 42 und 43

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung des Heteroaromaten in dem jeweiligen Ether wird auf -78°C gekühlt und unter Rühren die entsprechende Menge an $n\text{BuLi}$ in Hexan zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf Trockeneis stehen und gibt dann bei -78°C 19 als Lösung in Hexan oder Pentan zu. Die sofortige Bildung eines farblosen LiCl-Niederschlages zeigt die rasche Reaktion bei -78°C an. Nach dem Auftauen wird noch kurze Zeit bei RT gerührt (bzw. kurz erhitzt), der größte Teil Lösungsmittel im ÖV entfernt und durch Hexan oder Pentan ersetzt. Die Aufarbeitung (Abfiltrieren des entstandenen LiCl und Abdestillieren des Lösungsmittels) erfolgt wie üblich. Die typischen Ansatzgrößen und weitere Reinigungsverfahren sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Heteroaromat	Nr.	g	mmol	LM	ml	2.6 M $n\text{BuLi}$		<u>19</u>	
						ml	mmol	g	mmol
N-Methylimidazol	<u>40b</u> ===	0.41	5.0	Et_2O	20	1.9	5.0	1.61	5.0
Thiazol	<u>40c</u> ===	0.43	5.05	Et_2O	20	1.95	5.05	1.62	5.05
4-Methylthiazol	<u>40d</u> ===	0.79	8.0	Et_2O	20	3.1	8.0	2.57	8.0
N-Methyl-1,2,4-triazol	<u>40e</u> ===	0.62	7.5	THF	20	2.9	7.5	2.4	7.5
1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol	<u>40f</u> ===	0.57	5.7	THF	20	2.2	5.7	1.8	5.7
N-Methylbenzimidazol	<u>40g</u> ===	0.96	8.0	Et_2O	20	3.1	8.0	2.57	8.0
Benzoxazol	<u>40h</u> ===	0.42	3.5	THF	20	1.35	3.5	1.13	3.5
Benzthiazol	<u>40i</u> ===	0.67	5.0	THF	20	1.9	5.0	1.61	5.0
N,4-Dimethyl-imidazol	<u>40k</u> ===	0.86	7.4	Et_2O	20	2.85	7.4	2.38	7.4

Edukt	Rohprodukt	Umlagerung	Endprodukte	Ausbeute
<u>40b</u>	<u>41b</u> , <u>42b</u>	RT -	<u>41b</u>	1.7 g (93%)
<u>40c</u>	<u>41c</u> , <u>42c</u>	70°C 24h	<u>41c</u> (41%) <u>42c</u> (30%) <u>43c</u> (29%)	-
<u>40d</u>	<u>42d</u>	-	<u>42d</u>	2.9 g (95%)
<u>40e</u>	<u>41e</u> , <u>42e</u>	RT -	<u>41e</u>	2.5 g (91%)
<u>40f</u>	<u>41f</u>	-	<u>41f</u>	1.8 g (82%)
<u>40g</u>	<u>41g</u> , <u>42g</u>	-		nicht isoliert
<u>40h</u>	<u>42h</u>	30°C 12h	<u>43h</u>	1.4 g (97%)
<u>40i</u>	(<u>42i</u>), <u>43i</u>	-	<u>42i</u> (5%) <u>43i</u> (95%)	1.8 g (84%)
<u>40k</u>	<u>41k</u> , <u>42k</u>	-		nicht isoliert

NMR-Daten der Verbindungen 41 und 42: Tabelle 16, 17, 18

NMR-Daten der Verbindungen 43: Tabelle 19, 20

Nr.	Reinigungsmethode	Smp.
<u>41b</u>	farblose Kristalle Umkristallisieren aus Pentan	105 - 107°C
<u>42d</u>	gelbe Kristalle -	-
<u>41e</u>	farblose Kristalle Umkristallisieren aus Pentan	70 - 72°C
<u>41f</u>	gelber Feststoff -	-
<u>43h</u>	oranger Feststoff -	-
<u>43i</u>	rotes Öl -	-

Analytische Daten:		C%	H%	N%
<u>41b</u>	$C_{15}H_{29}BN_2Sn$ (366.91)	ber. 49.10	7.97	7.63
		gef. 49.15	8.07	6.70
<u>41e</u>	$C_{14}H_{28}BN_3Sn$ (367.89)	ber. 45.71	7.67	11.42
		gef. 44.53	7.53	-
<u>42d</u>	$C_{15}H_{28}BNSSn$ (383.96)	ber. 46.92	7.35	3.65
		gef. 47.32	7.66	3.66

Umsetzung mit 2-Lithiumpyridin zu 41a

Der Halogen/Lithium-Austausch wurde nach einer Literatur-Vorschrift durchgeführt ⁽⁸⁵⁾. Dazu wird zu 3.2 ml einer 1.56 molare ⁿBuLi-Lösung in Hexan (auf ca. 5 ml mit Hexan verdünnt) bei -78°C 0.79 g (5 mmol) 2-Brompyridin in 5 ml Et₂O getropft. Dabei färbt sich die zunächst klare, farblose Reaktionslösung rasch rot. Es wird weitere 2h bei -78°C gerührt, bevor 1.61 g (5 mmol) 19 in Hexan zugegeben werden. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf RT kommen (im Rührdewar auftauen). Beim Erreichen von RT ist aus der rotbraunen Lösung ein farbloser LiCl-Niederschlag ausgefallen. Ein großer Teil des Solvens wird im ÖV abgezogen, durch Hexan ersetzt und der Niederschlag abgetrennt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile bleibt 41a als violetter Feststoff zurück. Auf weitere Reinigungsversuche wurde verzichtet und 41a nur NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten: Tabelle 16, 17, 18

6.4.2 des 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratols 22b

a) mit Aminen zu 44

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

22b wird als Lösung in Hexan bei -78°C mit der stöchiometrischen Menge an Amin versetzt (MeNH₂ und NH₃ werden im ÜS auf die Lösung kondensiert). Nach dem Auftauen wird kurze Zeit auf Rückfluß erhitzt (siehe Tabelle) und überschüssiges Amin und freigesetztes Diethylamin zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Die fraktionierte Destillation im ÖV liefert die Verbindungen 44a und 44b als farblose, ölige, extrem

sauerstoff- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten.

51a kann aus 5 ml Pentan umkristallisiert werden (Smp. 63-64°C):

	g	mmol	Amin	g	mmol	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
<u>44a</u>	4.54	12.6	NH ₃			sofort abgeschlossen	2.65 g (84%)
<u>44b</u>	3.58	10.0	MeNH ₂			"	2.82 g (93.5%)
<u>44c</u>	1.84	5.0	ⁱ PrNH ₂	0.3	5.1	70°C 6h	-
<u>44d</u>	1.05	3.0	ⁿ BuNH ₂	0.21	3.0	70°C 6h	-
<u>44e</u>	1.84	5.0	^t BuNH ₂	0.36	5.0	70°C 3d	-
<u>51a</u>	1.08	2.0	o-F ₃ C-H ₂ C ₅ H ₆ NH ₂	0.35	2.2	60°C 1h	0.70 g (65%)
<u>51b</u>	1.51	4.2	PhNH ₂	0.39	4.2	75°C 10h	-

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 13, 14, 15

Weitere spektroskopische und analytische Daten:

<u>44a</u>	<u>44b</u>
Sdp. 90°C/10 ⁻² Torr	Sdp. 77°C/10 ⁻² Torr
IR: ν (N-H) = 3300 cm ⁻¹ (s), 3360 cm ⁻¹ (s)	IR: ν (N-H) = 3280 cm ⁻¹ (s)
ν (C=C) = 1705 cm ⁻¹ (w)	ν (C=C) = 1710 cm ⁻¹ (w)
MS(70 eV): m/e	MS(70 eV): m/e
302 M ⁺ <1%	317 M ⁺ <1%
274 M-28; 82%	289 M-28; 100%
135 M-167; 100%	

Elementaranalyse: C ₁₁ H ₂₆ BNSn (301.83)	Elementaranalyse: C ₁₂ H ₂₈ BNSn (315.86)
C% H% N%	C% H% N%
ber. 43.77 8.68 4.64	ber. 45.63 8.94 -
gef. 41.70 8.09 6.94	gef. 46.00 9.16

b) mit Ph_2PH zu 46

0.53 g (1.5 mmol) 22b werden in Toluol bei -78°C vorgelegt und 0.28 g (1.5 mmol) Ph_2PH unverdünnt zugegeben. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch auf 46 untersucht. Da die Reaktion noch nicht abgeschlossen ist, wird 17h auf 55°C erhitzt.

NMR-Daten: Tabelle 13, 14, 15

c) mit EtOH und Me_3SnOH zu 47

44b als Lösung in Pentan wird bei -78°C mit der entsprechenden Menge an Alkohol versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf RT gebracht. Nach 17h bei RT ist die Reaktion abgeschlossen. Freigesetztes Methylamin und Lösungsmittel werden im ÖV abgezogen, wobei 47a und 47b als farblose Öle anfallen. Eine weitere Reinigung gelingt nicht, da bei den Destillationsversuchen teilweise Zersetzung eintritt.

<u>44</u>	g	mmol	ROH	g	mmol	Produkt
	0.60	1.9	EtOH	0.08	1.9	<u>47a</u>
	0.64	2.0	Me_3SnOH	0.33	2.0	<u>47b</u>

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 13, 14, 15

d) mit EtB(SMe)_2 und MeB(SeMe)_2 zu 49a und 49b

EtB(SMe)_2 :

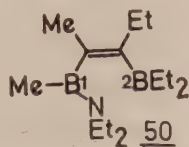
Zu 1.21 g (3.37 mmol) 22b in Hexan/ C_6D_6 werden bei RT 0.45 g (3.37 mmol) EtB(SMe)_2 gegeben. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag (farblos $\rightarrow$ rot). Ein Kontroll- ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt an, daß die Reaktion noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Nach 15h bei 70°C findet man nur noch Signale für 49a und freigesetztes EtB(SMe)NEt_2 ($\delta^{11}\text{B} = 44.2$). Alle, bis 100°C flüchtigen Komponenten werden im ÖV abdestilliert. Die zurückgebliebene rote Flüssigkeit wird in CDCl_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 13, 14, 15).

MeB(SeMe)_2 :

0.95 g (2.6 mmol) 22b werden in Pentan auf -78°C gekühlt und 0.55 g (2.6 mmol) MeB(SeMe)_2 rasch zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Normaltemperatur gebracht. Nach 3d hat MeB(SeMe)_2 vollständig abreagiert (NMR-spektroskopische Überprüfung der Reaktion). Die Umsetzung verläuft allerdings nicht so übersichtlich wie mit EtB(SMe)_2 . Aus den ^{11}B - und ^{119}Sn -NMR-Spektren geht hervor, daß außer dem gewünschten Produkt 49b eine Konkurrenzreaktion stattgefunden hat. Als Nebenprodukte konnten NMR-spektroskopisch identifiziert werden: $\text{Me}_2\text{Sn(SeMe)}_2$ und $(\text{E})\text{-Me(NEt}_2\text{)B-(Me)C=C(Et)-BEt}_2$. Durch eine milde Destillation bis $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr kann 49b von den flüchtigeren Komponenten abgetrennt werden.

NMR-spektroskopische Daten von 49b: Tabelle 8, 9, 10

$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SeMe})_2$		$(\text{E})\text{-Me}(\text{NEt}_2)\text{B}^1\text{-}(\text{Me})\text{C}=\text{C}(\text{Et})\text{-B}^2\text{Et}_2$	
$\delta^{119}\text{Sn}$: +62.0		$\delta^{11}\text{B}$: 1 44.8	
$\delta^{77}\text{Se}$: -252.4		2 77.2	
$^2J(^{77}\text{Se}^1\text{H}) = 9.8 \text{ Hz}$			
$^1J(^{119}\text{Sn}^{77}\text{Se}) = 1040 \text{ Hz}$			
$\delta^{13}\text{C}$: -3.2 (341.3) Sn-CH_3		$\delta^{13}\text{C}$: 19.2 (breit) B-CH_3	
-2.1 (20.0) $[\underline{52.8}] \text{Se-CH}_3$		42.4 N-CH_2	
		15.8 $\text{N-CH}_2\text{-CH}$	
		16.4 $=\text{C-CH}_3$	
		23.4 $=\text{C-CH}_2$	
		14.9 $=\text{C-CH}_2\text{-C}$	
		16.0, 8.9 $\text{B-CH}_2\text{-CH}$	
$\delta^1\text{H}$: 0.50 (58.0) Sn-CH_3		$\delta^1\text{H}$: 0.39 B-CH_3	
1.80 (38.0) $[\underline{10.0}] \text{Se-CH}_3$		2.9 N-CH_2	
		0.97 $\text{N-CH}_2\text{-CH}$	
		2.27 $=\text{C-CH}_2$	
		0.9 $=\text{C-CH}_2\text{-C}$	
		0.64 -1.20 $\text{B-CH}_2\text{-CH}$	



Alle Daten in C_6D_6 :

In Klammern (): $^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ bzw. $^nJ(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$;

In Klammern []: $^nJ(^{77}\text{Se}^{13}\text{C})$ bzw. $^nJ(^{77}\text{Se}^1\text{H})$.

6.4.3 Wege zum 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborol

a) durch Ethanabspaltung aus 51

Allgemeine Vorschrift:

22b wird im jeweiligen Kohlenwasserstoff vorgelegt und die entsprechende Menge an Arylamin (10% Überschuß) zugesetzt. Um den Fortschritt der Reaktion kontrollieren zu können, werden 2.5 ml dieser Reaktionsmischung in ein 10 mm-NMR-Rohr abgefüllt und unter analogen Versuchsbedingungen (Temperatur und Reaktionsdauer siehe Tabelle) gehalten. Nach beendeter Reaktion wird freigesetztes Diethylamin, überschüssiges Arylamin und Lösungsmittel im ÖV abdestilliert. Dabei werden 52 als farblose, ölige Flüssigkeiten erhalten.

Die fraktionierte Destillation von 52a bei $88-92^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr liefert 77% reines Produkt.

<u>22b</u>						Reaktions-				
g	mmol	LM	ml	Amin	g	mmol	dauer	temperatur	Nr.	Sdp.
2.48	6.9	Hexan	10	o-CF ₃	1.22	7.6	3d	70°C	<u>52a</u>	88°C/10 ⁻²
1.80	5.0	Toluol	10	o-CF ₃	0.9	5.5	24h	130°C	<u>52a</u>	"
0.83	2.3	Toluol	5	m-CF ₃	0.4	2.5	2d	125°C	<u>52c</u>	
1.5	4.2	Toluol	10	C ₆ H ₅	0.43	4.6	5d	125°C	<u>52b</u>	105°C/10 ⁻²
1.09	3.0	Toluol	5	o-F	0.37	3.3	5d	125°C	<u>52d</u>	105°C/10 ⁻²
1.69	4.7	Toluol	10	o,o'-F ₂	0.67	5.1	5d	125°C	<u>52e</u>	
0.57	1.6	Toluol	5	o- ⁱ Pr	0.24	1.8	6d	125°C	<u>52f</u>	110°C/10 ⁻²

Elementaranalyse von 52a: C₁₆H₂₃BF₃NSn (415.86)

	C%	H%	N%
ber.	46.21	5.57	3.36
gef.	47.05	6.03	3.25

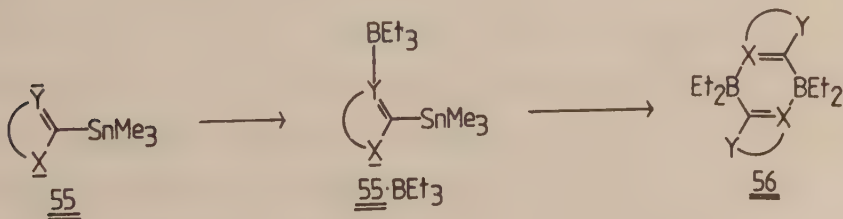
MS (70 eV) von <u>52a</u> :	m/e	
	417	(M ⁺ ; ca. 2%)
	220	(12%)
	161	(100%)
	141	(89%)
	135	(31%)
	114	(86%)

NMR-Daten der Verbindungen 52: Tabelle 22, 23

b) aus 19 durch Umsetzungen mit LiN(Me)BⁱPr₂

Eine Lösung von 0.57 g (1.8 mmol) von 19 in Toluol, und ebenfalls in Toluol gelöstes LiN(Me)BⁱPr₂ (0.24 g $\hat{=}$ 1.8 mmol) werden bei -78°C zusammengegeben. Beim Erwärmen auf RT bildet sich ein farbloser LiCl-Niederschlag, der abfiltriert wird. Nach Entfernen von Lösungsmittel und abgespaltenem EtBⁱPr₂ im ÖV bleibt reines 54 als farblose Flüssigkeit zurück.

6.5 Darstellung der, in 5.1 verwendeten Vergleichsverbindungen 55 und Umsetzungen mit BEt₃ zu 56



Die C-Lithiierung der Heteroaromaten erfolgt wie in Punkt 6.4.1 g) beschrieben. Bei -78°C wird zu dieser Reaktionsmischung die stöchiometrische Menge an Me₃SnCl als Lösung in ca. 5 ml Et₂O gegeben. Nach Erreichen von RT wird zusätzlich 1h gerührt, die größte Menge an Lösungsmittel im

Vakuum entfernt, und nach Zugabe von 10 ml Hexan, der LiCl-Niederschlag abgefrittet. Nach Abdestillieren von Hexan bleibt 55 als ölige Flüssigkeit zurück, die ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch untersucht wird.

Nr.	lithiierter Heteroaromat	Me ₃ SnCl			
		g	mmol	g	mmol
<u>55a</u>	N-Methylimidazol	0.78	9.0	1.8	9.0
<u>55b</u>	Thiazol	0.39	4.3	0.86	4.3
<u>55c</u>	N-Methyltriazol	0.62	7.0	1.4	7.0
<u>55d</u>	N-Methyl-4,1,2-phosphadiazol	0.60	5.7	1.14	5.7
<u>55e</u>	4-Methylthiazol	0.35	3.3	0.66	3.3

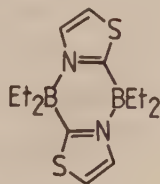
NMR-spektroskopische Daten: Tabelle 24

Umsetzungen von 55 mit BEt₃ zu 56

55 wird bei tiefer Temperatur (-78°C) in C₆D₆ vorgelegt und mit einem Überschuß an BEt₃ versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird zur Reaktionskontrolle ein ¹¹B-NMR-Spektrum aufgenommen. Es erfolgt zunächst eine Adduktbildung (durch ¹¹B-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren nachgewiesen). Bei längerem Erhitzen auf 60-75°C wird Me₃SnEt abgespalten und es entstehen Verbindungen vom Typ 56. Lösungsmittel, überschüssiges BEt₃ und abgespaltenes Me₃SnEt werden im Vakuum entfernt. Dabei bleibt 56 als farblose kristalliner Rückstand zurück. Zur Reinigung wird 56 im HV sublimiert.

Nr.	Heteroaromat	Reaktionsdauer	Sublimationstemperatur
<u>56b</u>	2-Trimethylstannyl-thiazol	5d	120°C/10 ⁻² Torr
<u>56c</u>	N-Methyl-5-trimethylstannyl-1,2,4-triazol	10d	105°C/10 ⁻² Torr
<u>56e</u>	4-Methyl-2-trimethylstannyl-thiazol	5d	

56b

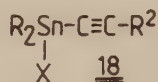


NMR-spektroskopische Daten von 56 (in C₆D₆):

	<u>56b</u>	<u>56c</u>	<u>56e</u>
$\delta^{11}\text{B}$ ($h_{1/2}$ / Hz):	-2.3	-6.1	-1.6
	(110)		(84)
$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$):			
B-CH ₂ -CH ₃	20.9 ($\geq$ 48 Hz)	16.5 (ca. 40 Hz)	21.0 (breit)
B-CH ₂ -CH ₃	10.5	10.6	10.6
B-C=	174.6 ($\geq$ 80 Hz)	168.7	193.5 (breit)
C _{Ring}	136.7, 119.4	143.3	148.6, 116.1
N-CH ₃		36.9	
C-CH ₃			16.1
$\delta^1\text{H}$:			
B-CH ₂ -CH ₃	0.95 , 0.76		
H _{Ring}	7.14, 6.41		

7. ZUSAMMENFASSUNG

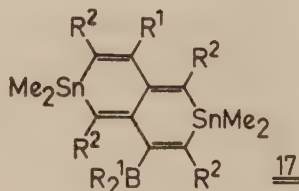
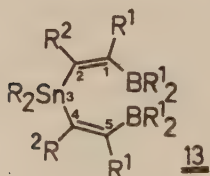
Es gelang, weitere Belege für die mechanistischen Vorstellungen zur Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen zu finden. Außerdem konnte das Synthesepotential der Organoborierung durch den Einsatz von am Zinnatom funktionell substituerter Alkinylstannane erweitert werden. Die Wahl fiel dabei auf Verbindungen vom Typ



mit $X = Cl$ und NEt_2 . Die Organoborierungsprodukte von 18 sind, bei Verwendung geeigneter Reaktionspartner, nützliche Vorstufen für eine Vielzahl neuer heterocyclischer Systeme.

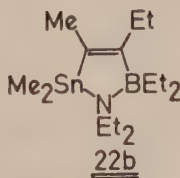
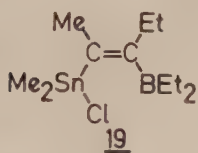
Organoborierung von Bis(alkinyl)stannanen

Durch weitere Variation der Reste R , R^1 und R^2 sowie der Reaktionsbedingungen bei der Organoborierung von $R_2Sn(C\equiv C-R^2)_2$ mit BR^1_3 konnten die Verbindungen 13 und 17 in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch die Synthese dieser neuartigen Verbindungstypen konnten frühere mechanistische Überlegungen untermauert und neue mögliche Reaktionswege entdeckt werden.



Organoborierung von anderen, am Zinn funktionell substituierten Alkynylstannanen

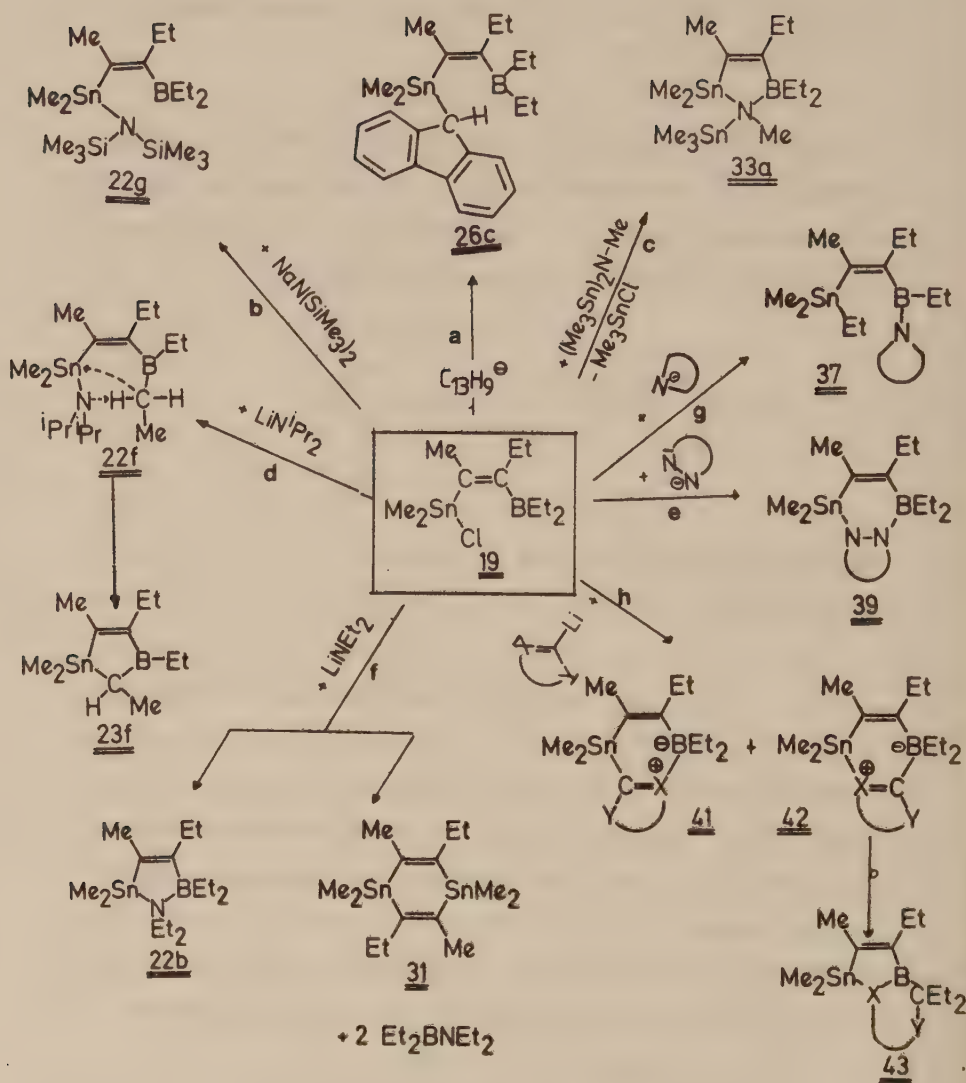
Der Einsatz von Halogen(alkynyl)stannanen und Diethylamino(alkynyl)stannanen führte zu den Verbindungen 19 und 22. 22 liegt dabei durch intramolekulare N → B Koordination als 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniastannaboratol vor.



Reaktionen von 19

19 wurde mit diversen Nucleophilen (Me_3SnH , Organyllithium-Verbindungen RLi , N-Lithium-Stickstoff-Verbindungen, N-lithiierten Azolen und C-lithiierten Heteroaromaten) zur Umsetzung gebracht. Die dabei erzielten Ergebnisse deckten eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsmöglichkeiten auf, die sich hauptsächlich auf die folgenden Faktoren zurückführen lassen:

- i) Konkurrenz zwischen Zinn- und Boratom als elektrophile Zentren bei nucleophilem Angriff (Schema 8a, b, c, g);
- ii) Basizität und sterischer Anspruch des nucleophilen Stickstoff-Substituenten entscheiden über eine mögliche intramolekulare N → B Koordination und Folgereaktionen (Abspaltung von R_2NH) (Schema 8b, c, d, e);

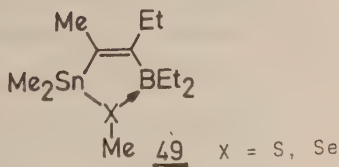
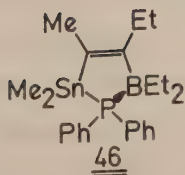
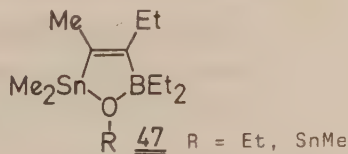
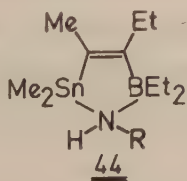


Schema 8

- iii) Verdünnungseffekte durch die, beim gezielten Einsatz der Lösungsmittelkonzentration, unterschiedliche Produkte erhalten werden können (Schema 8f);
- iv) Ladungsverteilung und Konkurrenz zwischen kinetischer und thermodynamischer Reaktionskontrolle (Schema 8h).

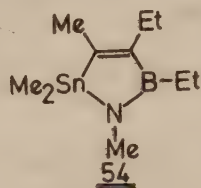
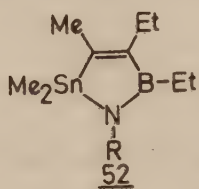
Reaktionen von 22b und 44b

Bei der Umsetzung von 22b mit Ammoniak und primären Aminen und Diphenylphosphan gelang, unter Abspaltung von Et_2NH der Einbau von $-\text{NHR}$ bzw. $-\text{PPh}_2$ in das fünfgliedrige heterocyclische Ringsystem (bei intramolekularer N-B bzw. P-B Koordination). Aus 44b konnten auch die entsprechenden Oxonia-Verbindungen mit EtOH und Me_3SnOH erhalten werden. Durch die Austauschreaktionen mit den Organylboranen $\text{RB}(\text{XMe})_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) wurde Schwefel als neues Heteroatom in den Fünfring eingeführt. Dagegen konnten in den Selen-Verbindungen nur schwache koordinative Wechselwirkungen beobachtet werden.



Synthese der 1,2-Dihydro-1H-1,2,5-azastannaborole 52 und 54

Die Darstellung von 52 (R = Aryl) war durch Ethanabspaltung aus den 2,5-Dihydro-1,2,5-azoniatsannaboratolen 51 nur für R = Aryl möglich. Zur Synthese der N-Methyl-Verbindung 54 wurde die Umsetzung von 19 mit $\text{LiNMeB}^i\text{Pr}_2$ durchgeführt.



NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die NMR-Spektroskopie - und dabei vor allem die Messung der Heterokerne ^{13}C , ^{11}B und ^{119}Sn - war das wichtigste Hilfsmittel zur Verfolgung der Reaktionsverläufe und eindeutiger Identifizierung der Reaktionsprodukte. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und die Beobachtung von $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ bzw. $^n\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$ erlaubten darüber hinaus Aussagen über die Bindungsverhältnisse, z.B. Abweichungen von der idealen tetraedischen Symmetrie am Zinnatom in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch und der Elektronegativität der Zinnsubstituenten.

Die fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen wurden als Systeme charakterisiert, in denen eine starke Verzerrung der Tetraedersymmetrie am Zinn aufgrund sehr unterschiedlicher Bindungswinkel CSnC und Bindungslängen SnC vorliegt. Diese Interpretation konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von 41b bestätigt werden.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Comprehensive Organometallic Chemistry, G.Wilkinson, F.G.A.Stone und e.w.Abel (Herausgeber); 1.Auflage, Band 1-9, Pergamon Press, Oxford.
- (2) Organometallic Compounds, M.Dub (Herausgeber); 2.Auflage, Band 1-3, Springer Verlag, Berlin.
- (3) Advances in Organometallic Chemistry, F.G.A.Stone und R.West (Herausgeber); Band 1-23, Academic Press, New York.
- (4) W.P.Neumann; "Die Organische Chemie des Zinns", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
- (5) Houben-Weyl; Methoden der Organischen Chemie; Band XIII/3a-3c "Organobor-Verbindungen", Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart.
- (6) B.Wrackmeyer; Spectrosc.Int.J., 1, 201 (1982).
- (7) a) A.Seald und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1293 (1983).
b) A.Seald und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 309 (1983).
c) A.Seald und B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., im Druck.
- (8) A.Seald und B.Wrackmeyer; unveröffentlichte Ergebnisse.
- (9) B.Wrackmeyer; Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds., 6, 75 (1982).
- (10) a) H.C.Brown; "Boranes in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaka, 1972.
b) G.M.L.Gragg, "Organoboranes in Organic Synthesis" Marcel Dekker, New York, 1974.
c) H.C.Brown; "Organic Synthesis via Boranes", Wiley, New York, 1975.
d) A.Pelter und K.Smith; "Comprehensive Organic Chemistry", D.Barton und W.D.Ollis (Herausgeber), Band 3, S.689-940, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- (11) J.F.Normant und A.Alexakis; Synthesis, 841 (1981).
- (12) W.Siebert, R.Full, Y.Edwin und K.Kinberger; Chem.Ber., 111, 823 (1978).

- (13) R.J.Binnewitz, H.Klingenberger, R.Welte und P.Paetzold; Chem.Ber., 116, 1271 (1983).
- (14) C.Bihlmayer und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 36b, 1625 (1981).
- (15) a) B.Wrackmeyer und C.Bihlmayer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1093 (1981).
b) B.Wrackmeyer, C.Bihlmayer und M.Schilling; Chem.Ber., 116, 3182 (1983).
- (16) P.Binger und R.Köster; Tetrahedr.Lett., 24, 1901 (1965).
- (17) P.Binger; Tetrahedr.Lett., 24, 2675 (1966).
- (18) B.Wrackmeyer; unveröffentlichte Ergebnisse.
- (19) P.Binger und R.Köster; Synthesis, 350 (1974).
- (20) R.Köster und G.Seidel; Angew.Chem., 93, 1009 (1981).
- (21) P.Binger; Angew.Chem., 80, 288 (1968).
- (22) L.Killian und B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 132, 213 (1977).
- (23) L.Killian und B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 148, 137 (1978).
- (24) L.Killian und B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 153, 153 (1978).
- (25) G.Menz und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 32b, 1400 (1977).
- (26) B.Wrackmeyer; Organometallics, 3, 1 (1984).
- (27) C.Bihlmayer; Zulassungsarbeit, Universität München, 1981.
- (28) B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 33b, 385 (1978).
- (29) B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 205, 1 (1981).
- (30) B.Wrackmeyer und H.Nöth; Z.Naturforsch., 29b, 564 (1974).
- (31) H.-O.Berger, H.Nöth, G.Rub und B.Wrackmeyer; Chem.Ber., 113, 1235 (1980).
- (32) S.Kersch; Diplomarbeit, Universität München, 1983.
- (33) S.Kersch und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 39b, 1037 (1984).
- (34) A.J.Ashe und T.R.Diephouse; J.Organomet.Chem., 202, C95 (1980).

- (35) a) F.C.Leavitt, T.A.Manuell, F.Johnson, L.K.Matternas und D.S.Lehmann; J.Am.Chem.Soc., 82, 5099 (1960).
b) H.H.Freedman; J.Org.Chem., 27, 2298 (1962).
c) W.H.Atwell, D.R.Weyenberg und H.Gilman; J.Org.Chem., 32, 885 (1967).
d) J.G.Zavistoki und J.J.Zuckerman; J.Org.Chem., 34, 4197 (1969).
e) P.G.Harrison; Inorg.Nucl.Chem.Lett., 8, 555 (1972).
- (36) G.E.Herberich und B.Heßner; Z.Naturforsch., 33b, 180 (1978).
- (37) J.D.Cotton, P.J.Davidson und M.F.Lappert; J.Chem.Soc. Dalton Trans., 2275 (1976).
- (38) Yu.J.Dergunov, V.F.Gerega und O.S.D'yachkovskaja; Russ.Chem.Revs., 46, 1132 (1977).
- (39) S.Kerschl und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 40b, 845 (1985).
- (40) S.Kerschl und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1199 (1985).
- (41) a) R.Köster und G.Seidel; Angew.Chem., 93, 1009 (1981).
b) R.Köster, G.Seidel, S.Amirkhalili, R.Boese und G.Schmid; Chem.Ber., 115, 738 (1982).
c) R.Köster und G.Seidel; Angew.Chem., 96, 146 (1984).
- (42) E.J.Negishi; J.Organomet.Chem., 108, 281 (1976).
- (43) A.Pelter, B.Singaram, L.Williams und J.W.Wilson; Tetrahedr.Lett., 24, 623 (1983).
- (44) U.Gilge; Dissertation, Universität Würzburg, 1980.
- (45) S.Kerschl und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1199 (1985).
- (46) P.Jutzi und U.Gilge; J.Organomet.Chem., 246, 159 (1983).
- (47) P.Jutzi und U.Gilge; J.Organomet.Chem., 246, 163 (1983).
- (48) G.Hesse und A.Haag; Tetrahedr.Lett., 1123 (1965).
- (49) P.J.Paetzold und H.Grundke; Synthesis, 635 (1973).
- (50) R.Köster und G.Seidel; Synthesis, 309 (1973):

- (51) R.Köster und G.Seidel; unveröffentlichte Ergebnisse.
- (52) M.Witanowski, L.Stefaniak und G.A.Webb, Nitrogen NMR Spectroscopy, in G.A.Webb, Annual Reports in NMR Spectroscopy, Vol.11b, Academic Press, London, 1981.
- (53) H.-O.Berger, H.Nöth und B.Wrackmeyer; Chem.Ber., 112, 2866 (1979).
- (54) J.Sandström, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, London, 1982.
- (55) H.Nöth und B.Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, NMR Principles and Progress, Vol.14, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- (56) B.Wrackmeyer und R.Köster, in "Houben-Weyl-Methoden der Organischen Chemie", Band XIII/3c, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 377 - 611.
- (57) W.Siebert, U.Ender und W.Herter; Z.Naturforsch., 40b, 326 (1985).
- (58) P.Binger und R.Köster; Chem.Ber., 108, 395 (1975).
- (59) J.Schulze, R.Boese und G.Schmid; Chem.Ber., 114, 1297 (1981).
- (60) B.Wrackmeyer; Progress in NMR Spectroscopy, 12, 227 (1979).
- (61) B.Wrackmeyer; Annual Reports NMR Spectroscopy, 16, 73 (1985).
- (62) B.Wrackmeyer; J.Magn.Reson.; 42, 287 (1981).
- (63) P.Galow; Diplomarbeit, Universität München, 1983.
- (64) S.Kersch, A.Seibald und B.Wrackmeyer; Magn.Reson.Chem., 23, 514 (1985).
- (65) B.Wrackmeyer; Polyhedron, im Druck.
- (66) T.N.Mitchell und C.Kummetat; J.Organomet.Chem., 157, 275 (1978).
- (67) A.P.Tupičauskas, N.M.Sergeyev und Yu.A.Ustynyuk; Org. Magn.Reson., 655 (1971).
- (68) E.V.van der Berghe und G.P.van der Kelen; J.Organomet.Chem., 61, 197 (1973).

- (69) P.J.Smith und A.P.Tupčiauskas; Annual Reports NMR Spectroscopy, 8, 291 (1978).
- (70) J.D.Kennedy und W.McFarlane; Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compds., 1, 235 (1974).
- (71) V.S.Petrosyan; Prog.NMR Spectrosc., 11, 115 (1977).
- (72) a) J.Hilton und L.H.Sutcliffe, Progr.NMR Spectrosc., 10, 27 (1975).
b) G.Yamamoto und M.Ōki; J.Org.Chem., 49, 1913 (1984).
- (73) B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 145, 183 (1978).
- (74) T.N.Mitchell; J.Organomet.Chem., 141, 289 (1977).
- (75) B.Wrackmeyer; J.Organomet.Chem., 166, 353 (1979).
- (76) H.A.Bent; Chem.Rev., 61, 275 (1961).
- (77) K.Jones und M.F.Lappert; J.Chem.Soc., 1944 (1965).
- (78) K.Jones und M.F.Lappert; J.Organomet.Chem., 3, 295 (1965).
- (79) A.F.Pozkarshii und A.M.Simonov; Zh.Obshch.Khim., 33, 179 (1963).
- (80) K.Sisido, Y.Takeda und Z.Kinugawa; J.Am.Chem.Soc., 83, 538 (1961).
- (81) W.E.Davidsohn und M.C.Henry; Chem.Rev., 67, 73 (1967).
- (82) D.L.Klayman und T.S.Griffin; J.Am.Chem.Soc., 95, 197 (1973).
- (83) L.Brandσμα und H.E.Wijers; Recl.Trav.Chim. Pays-Bas, 82, 68 (1963).
- (84) W.Siebert und A.Ospici; Chem.Ber., 105, 454 (1972).
- (85) H.Gilman und S.M.Spatz; J.Org.Chem., 16, 1485 (1951).
- (86) T.N.Mitchell; Org.Magn.Reson., 7, 610 (1975).
- (87) D.Doddrell, K.G.Lewis, C.E.Mulquiney, W.Adcock, W.Kitching und M.Bullpitt; Aust.J.Chem., 27, 417 (1974).
- (88) N.P.Erchak, A.R.Ashmane, Yu.Yu.Popelis und É.Lukevits; Zh.Obshch.Khim., 53, 383 (1983).
- (89) B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 34b, 235 (1979).

- (90) R.K.Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman, London, 1983.
- (91) T.N.Mitchell; J.Organomet.Chem., 255, 279 (1983).
- (92) P.J.Watkinson und K.M.Mackay; J.Organomet.Chem., 275, 39 (1984).
- (93) H.Marsmann, "²⁹Si-NMR Spectroscopic Results", in P.Diehl, E.Flück und R.Kosfeld, NMR-Basic Principles and Progress, Vol.17, Springer Verlag, Berlin, 1981, S.65ff.
- (94) T.N.Birchall und V.Manivannan; J.Chem.Soc. Dalton Trans., 2671 (1985).
- (95) J.Hahn; Z.Naturforsch., 35b, 282 (1980).
- (96) C.J.Jameson und H.S.Gutowsky; J.Chem.Phys., 40, 1714 (1964).
- (97) B.J.Helmer und R.West; Organometallics, 1, 877 (1982).
- (98) E.A.Williams und J.D.Cargioli, Silicon 29 NMR, in G.A.Webb, Annual Reports in NMR Spectroscopy, Vol.9, Academic Press, London, 1979, S.221 - 329.
- (99) W.Wojnowski und J.Pikies; Z.Anorg.Allg.Chem., 508, 201 (1984).
- (100) A.Se bald, Dissertation, Universität München, 1983.
- (101) T.N.Mitchell und R.Wickenkamp; J.Organomet.Chem., 291, 179 (1985).
- (102) J.D.Kennedy, W.McFarlane, G.S.Pyne und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc. Dalton Trans., 386 (1975).
- (103) W.Biffar, T.Gasparis-Ebeling, H.Nöth, W.Storch und B.Wrackmeyer; J.Magn.Reson., 44, 54 (1981).
- (104) H.Fußtetter, H.Nöth, B.Wrackmeyer und W.McFarlane; Chem.Ber., 110, 3172 (1977).
- (105) R.Köster, G.Seidel und B.Wrackmeyer; unveröffentlichte Ergebnisse.
- (106) J.A.Pople und D.P.Santry; Mol.Phys., 8, 1 (1964).
- (107) S.Alloud und B.Frange; Inorg.Chem., 24, 2520 (1985).
- (108) S.Kerschl und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., im Druck.

- (109) S.Kersch1 und B.Wrackmeyer; J.Chem.Soc.Chem.Comm., 403 (1986).
- (110) S.Kersch1 und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., im Druck.
- (111) P.Jutzi und W.Sakriss; Chem.Ber., 106, 2815 (1973).
- (112) R.F.Fraser, T.S.Mansour und S.Savard; Can.J.Chem., 63, 3505 (1985).
- (113) H.Fußstetter, R.Kroll und H.Nöth; Chem.Ber., 110, 3829 (1977).
- (114) H.Prigge, Dissertation, Universität München, 1983.
- (115) G.Binsch; Top.Stereochem., 3, 97 (1968).
- (116) G.Binsch, in "Dynamic NMR Spectroscopy", L.M.Jackman und F.A.Cotton (Herausgeber), Academic Press, New York, 1975, S.45ff.
- (117) G.Binsch und H.Kessler; Angew.Chem., 92, 445 (1980).
- (118) H.M.McConell; J.Chem.Phys., 24, 460 (1956).
- (119) T.P.Lockhart, W.F.Manders und F.E.Brinckman; J.Organo-metal.Chem., 286, 153 (1985).
- (120) H.O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- (121) J.B.Stothers, "¹³C-NMR-Spectroscopy", Academic Press, London, 1972.
- (122) B.E.Mann und B.F.Taylor, "¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds", Academic Press, London, 1981.
- (123) F.Wehrli und T.Wirthlin, "Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra", Heyden, London, 1976.
- (124) W.Bremser, B.Franke und H.Wagner, "Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- (125) P.Binger und R.Köster; Synthesis, 309 (1973).
- (126) A.Schmidpeter und B.Wrackmeyer; Z.Naturforsch., 41b, 553 (1986).
- (127) H.Nöth und B.Wrackmeyer; J.Magn.Reson., im Druck.
- (128) M.V.Costa und P.Lochoh; J.Organomet.Chem., 293, 265 (1985).

- (129) J.M.Mallan und R.L.Bebb; Chem.Rev., 69, 693 (1969).
- (130) J.Heinicke und A.Tzschach; Tetrahedr.Lett., 23, 3643 (1982).
- (131) A.Schmiopeter und K.Karaghiosoff; Nachr.Chem.Tech.Lab.,
33, 793 (1985).
- (132) K.Issleib und R.Vollmer; Z.Anorg.Allg.Chem., 481, 22 (1981).
- (133) W.Rösch und M.Regitz; Phosphorus Sulfur, 21, 97 (1984).
- (134) R.Luckenbach und A.Jensen; Z.Naturforsch., 32b, 922
(1977).
- (135) G.Yamamoto und M.Öki; Tetrahedr.Lett., 26, 457 (1985).
- (136) T.P.Lockhart und W.F.Manders; Inorg.Chem., 25, 892 (1986).
- (137) B.Wrackmeyer und W.Biffar; Z.Naturforsch., 34b, 1270
(1979).
- (138) H.Dreeskamp und K.Hildenbrand; Liebigs Ann.Chem., 712
(1975).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Susanna Angelika Kersch1
Geburtsdatum: 1.Mai 1958
Geburtsort: München
Eltern: Heinrich Kersch1, Prokurist
Josefa Kersch1, geb. Erath

Schul Ausbildung:

September 64 - Juli 68
Volksschule an der Eversbuschstr. 182 in
München
September 68 - Juni 77
Gymnasium der Englischen Fräulein in
München-Nymphenburg

Studium:

November 1977: Beginn des Chemiestudiums
an der Ludwig-Maximilians-Universität in
München
November 1980: Vordiplom - Prüfung
November 1982: Hauptdiplom - Prüfung
Januar 1983 - September 1983: Diplomarbeit
unter Anleitung von
Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer
Dezember 1983 - Mai 1986: Dissertation unter
gleicher Anleitung

